

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André PIERNAZ

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure

des Industries Chimiques à Nancy

Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'oxydation du disiliciure de molybdène.

2^{me} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le février 1969, devant la Commission d'Examen.

M. J. AUBRY *Président.*

M. A. HEROLD
M. B. ROQUES

} *Examineurs.*

THESES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGENIEUR

ANDRÉ PIERNAZ

Candidat au Diplôme de Docteur-Ingénieur

de la Faculté des Sciences de Nancy

Présenté et soutenu

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de la stabilité des structures de béton armé

2^e THÈSE : Propriétés mécaniques des matériaux

Soutenu le 10 Mars 1955, devant la Commission d'Examen

M. J. BAILLON

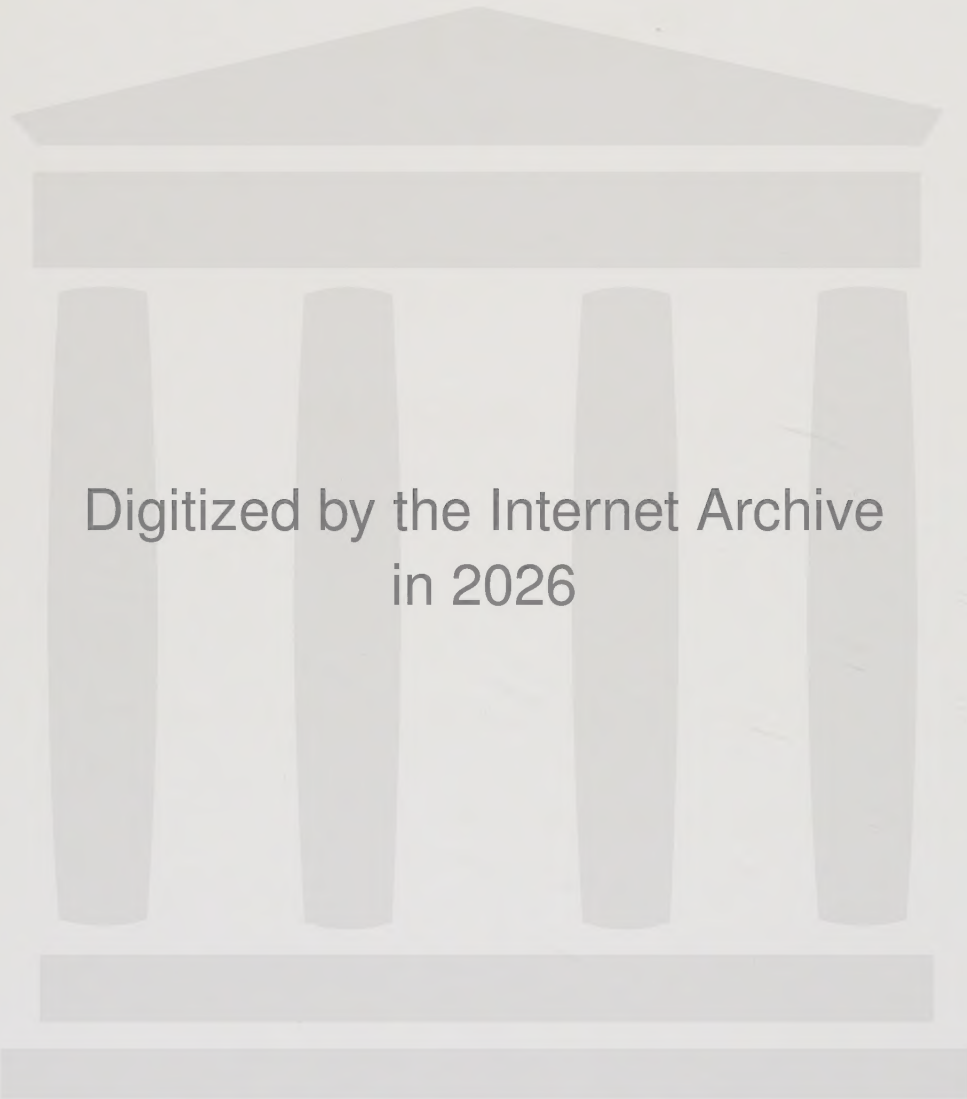
M. A. BAILLON

M. J. BAILLON

Président

Examinateur

Examinateur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551914_0013

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

André PIERNAZ

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure
des Industries Chimiques à Nancy
Licencié ès-Sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'oxydation du disiliciure de molybdène.

2^{me} THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le février 1969, devant la Commission d'Examen.

M. J. AUBRY *Président.*

M. A. HEROLD
M. B. ROQUES

} *Examineurs.*

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Liège

pour

le diplôme de Docteur-Ingénieur

André PIERRE

Ingénieur des Ponts et Chaussées

à l'Université de Liège

1924

Thèse présentée par M. André Pierre, Ingénieur des Ponts et Chaussées, pour le diplôme de Docteur-Ingénieur.



Thèse présentée par M. André Pierre, Ingénieur des Ponts et Chaussées, pour le diplôme de Docteur-Ingénieur.

Thèse présentée par M. André Pierre, Ingénieur des Ponts et Chaussées, pour le diplôme de Docteur-Ingénieur.

ANNEE SCOLAIRE 1968 - 1969

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : M.M. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMAN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mlle MATHIEU.Professeurs

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Org.indus.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul dif. & int.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (ENSMIM)
HEROLD	Chimie Miné.Indus.	HORN	Physique (1° Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
* MANGENOT	Botanique		

N.....	Chimie Biologique
N.....	Mécanique Appliquée
N.....	Chimie Physique
N.....	Analyse Supérieure
N.....	Méthodes Mathématiques de la Physique
N.....	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

Maîtres de Conférences

Mme BASTICK	Chimie P.C. Epinal
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie Animale
MARI	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du Solide
FLECHON	Physique P.C.
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESDENT	Thermodynamique, chimie appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C. Epinal
JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie appliquée (ENSA)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie appliquée (brasserie)
PAIR	Mathématiques appliquées
BAUMANN	Physique 1 ^o cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (ISIN)
DEPAIX	Probabilités et statistique
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
N.....	Mécanique des fluides (ISIN)
N.....	Mécanique (ISIN)
N.....	Mathématiques
N.....	Mathématiques P.C.
N.....	Mathématiques C.B.G.
N.....	Physiologie animale
N.....	Mathématiques M.P.
N.....	Exploitation minière (ENSMIM)

A mon Maître

Monsieur le Professeur Jacques AUBRY

Hommage respectueux

A mes parents

A ma femme

A ma fille

P L A N

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

1 - Préparation des échantillons de MoSi_2

A - MoSi_2 pulvérulent

B - MoSi_2 massif

a - Introduction

b - Résultats

a - Frittage classique

β - Frittage sous charge

γ - Frittage activé

δ - Essais de préparation de plaquettes.

C - Siliciuration du molybdène massif.

D - Conclusion.

2 - Préparation des échantillons de TiSi_2

A - Difficultés

B - Etude de la réaction parasite titane-silice

C - Réactions de transport de siliciures de titane

D - Conclusion.

II - ETUDE DE L'OXYDATION

1 - Introduction bibliographique

2 - Etude cinétique

2.1 - Etude de MoSi_2 pulvérulent

A - Techniques expérimentales

a - mode opératoire

b - aspect des courbes

c - essais préliminaires

d - essais de reproductibilité

B - Résultats

a - Influence de la composition de l'atmosphère

- Influence de l'azote
- Influence de la vapeur d'eau
- b - Influence de la température de préparation
- c - Influence de la température de réaction
- d - Influence de la pression d'oxygène
- 2.2 - Essais d'oxydation de revêtements de MoSi_2
- 2.3 - Essais d'oxydation de TiSi_2 pulvérulent.
- 3 - Analyse des résultats de l'étude cinétique
- 4 - Discussion - Modèle proposé.

III - CONCLUSION GENERALE

Annexe 1

Annexe 2

AVANT PROPOS

Les recherches que nous nous proposons de décrire ont été effectuées dans le laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, sous la direction de Monsieur le Professeur J.AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences de Nancy.

Nous sommes heureux d'assurer notre maître de notre profonde reconnaissance pour les conseils qu'il nous a toujours largement prodigués et pour la confiance qu'il nous a témoignée.

Nous remercions bien vivement Monsieur le Professeur HEROLD d'avoir accepté de faire partie de notre jury.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le directeur de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie Française et Monsieur le directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qui nous a permis de poursuivre ces recherches. Nous sommes reconnaissant à Monsieur FRUCHART, maître de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique d'avoir bien voulu nous parrainer auprès de cet organisme.

Nous prions Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, de croire à notre sincère gratitude pour les facilités dont l'école nous a fait bénéficier.

Nous ne saurions passer sous silence les conseils et encouragements que nous a apportés Monsieur B. ROQUES ainsi que l'ambiance amicale que nous avons trouvée auprès de nos camarades de laboratoire. Nous les en remercions sincèrement.

Nous n'oublions pas ce que nous devons au personnel technique et administratif du laboratoire en particulier à Messieurs GEORGEON et EMERAUX.

INTRODUCTION

Parmi les siliciures réfractaires réputés pour leur résistance à l'oxydation, le disiliciure de molybdène occupe une place importante. Ce composé a déjà trouvé des applications comme matériau de base pour la fabrication d'éléments chauffants, et comme revêtement protecteur pour le molybdène et ses alliages.

Toutefois la passivité de ce produit n'est effective que dans des conditions limitées. Il doit être utilisé à une température comprise entre 1300 et 1600°C, sous une pression partielle d'oxygène supérieure à quelques cm de mercure.

Suivant les valeurs données aux paramètres expérimentaux température et pression d'oxygène on peut distinguer quatre domaines (figure 1) dans lesquels les mécanismes et la cinétique de l'oxydation sont différents.

I - Le domaine de l'oxydation "passive" ou protectrice

La température est comprise entre 1350°C et la température de fusion de la silice (1720°C). La pression d'oxygène varie de quelques cm de mercure à une atmosphère. Le silicium s'oxyde préférentiellement : il se forme à la surface de l'échantillon une couche de silice pure et vitreuse. La diffusion des éléments réagissants à travers cette couche limite la vitesse de la réaction.

Dans ce domaine le disiliciure présente une résistance à l'oxydation exceptionnelle.

II - Le domaine de l'oxydation "active"

Il est caractérisé par la formation de SiO gazeux.

Pour des températures supérieures à 1720°C le film protecteur formé à plus basse température réagit avec le silicium du substrat. Des bulles de SiO gaz éclatent à la surface de l'échantillon.

Pour des températures inférieures à 1720°C, si la pression d'oxygène à l'interface MoSi_2 - gaz est inférieure à la pression de stabilité de la silice, la couche protectrice ne se forme pas. Le silicium est oxydé sous forme de SiO gazeux.

Dans ces deux cas la formation d'un oxyde volatil entraîne la destruction rapide du composé.

III - Le troisième domaine correspond à l'intervalle de températures 700 - 1300°C. La pression d'oxygène varie de quelques cm de mercure à une atmosphère. La couche d'oxyde possède une cristallisation et une composition différentes de celles du premier domaine. Cette couche d'oxyde assure cependant la protection du composé.

IV - Le quatrième domaine est très particulier. Chauffé entre 450 et 650°C sous une pression d'oxygène de quelques cm de mercure un échantillon massif de disiliciure se désintègre et donne une poudre gris-jaunâtre.

Par analogie avec la peste de l'étain, Fitzer, (1) qui le premier observa cette oxydation catastrophique l'appela "peste de désiliciure".

Nous nous sommes proposés d'étudier ce dernier domaine. Trois possibilités d'étude se présentaient suivant la nature des échantillons de départ.

1 - Etude d'échantillons massifs.

Dans ce premier cas les difficultés d'obtention de produits de départ très purs et bien caractérisés posaient des problèmes techniques délicats à résoudre.

2 - Etude d'échantillons pulvérulents.

Ce travail devait apporter des éléments de comparaison avec les résultats obtenus par d'autres auteurs au cours d'études de composés massifs.

3 - Etude de revêtements de MoSi_2 réalisés sur molybdène.

Cette partie était la suite logique de recherches effectuées au laboratoire (2), recherches concernant la protection du molybdène.

Le recouplement des observations réalisées sur ces trois types d'échantillons pouvait apporter des indications sur les causes et les mécanismes de la "peste".

D'autre part le phénomène décrit sous le nom de peste, bien connu pour de nombreux composés semi-métalliques (tableau 1) et en particulier pour NbSi_2 et WSi_2 , n'a jamais été signalé dans le cas de TiSi_2 .

Comparer le comportement de TiSi_2 à celui de MoSi_2 semblait donc intéressant.

Dans une première partie, nous parlerons des problèmes de préparation, dans une deuxième, de l'oxydation des poudres et des revêtements.

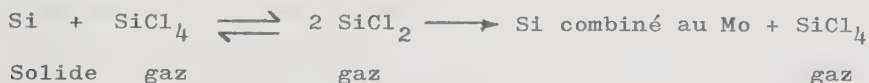
I - Préparation des échantillons

1 - Préparation des échantillons de MoSi₂

A - Préparation de MoSi₂ pulvérulent.

La technique la plus classique consiste à réaliser la synthèse directe à partir d'un mélange intime de poudres de molybdène et de silicium entre 1000 et 1350°C, soit sous vide, soit en atmosphère inerte.

L'homogénéisation des poudres est plus rapide si l'on assure un transport chimique du silicium, par exemple par son dichlorure (2a), suivant le schéma réactionnel :



Cette technique de préparation à la fois simple et générale est très efficace en raison de la rapidité des réactions à des températures relativement basses (700 à 1000°C), températures pour lesquelles les poudres ne risquent pas de réagir avec le contenant en silice.

De plus, on peut réaliser la réaction dans une enceinte isotherme de faible volume, enceinte qui peut être dégazée soigneusement au préalable.

La composition du mélange initial est connue de façon précise puisque déterminée par pesée et il n'y a pas de risque de perte de silicium par vaporisation.

Le disiliciure de molybdène est donc préparé par chauffage entre 700 et 1000°C d'ampoules de silice contenant un mélange de poudres de molybdène (Mo Bocuze 99,9 %) et de silicium (Si Pechiney 99,9 %) dans le rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{Si}} = \frac{1}{2}$ et du tétrachlorure de silicium. Celui-ci est introduit à 25°C sous une pression de 80 mm de mercure après le dégazage de l'enceinte réactionnelle.

Le disiliciure ainsi obtenu est monophasé. Sa structure (quadratique du type C₁₁^b) correspond à celle décrite dans la littérature (3).

Sa densité apparente mesurée au moyen d'un pycnomètre à benzène est de 6,15 à 25°C par rapport à l'eau à 4°C. L'examen métallographique permet de constater un léger frittage de la poudre, mais la porosité fermée reste faible, la densité mesurée étant voisine de la densité théorique (6,24). La surface a été évaluée par la méthode décrite par S.A. Saltykov (4). Elle est de l'ordre de 0,6 m² par gramme.

B - Préparation de MoSi₂ massif

a) Introduction

Généralement, on fait appel dans cette préparation aux techniques de la métallurgie des poudres et l'on rencontre de nombreuses difficultés au cours des deux étapes classiques : compression et frittage.

Si l'obtention d'un produit pulvérulent de grande pureté est relativement aisée soit par réaction directe, soit par un processus de type sili-
ciuration activée, la mise en forme de la poudre ainsi obtenue est délicate sans l'addition de liant.

L'élimination du liant avant ou pendant le frittage étant souvent incomplète le produit final contient des impuretés.

Le frittage sous charge se réalise sans liant, mais là encore, il existe un risque de contamination dû à une réaction parasite du disiliciure avec le graphite de la matrice.

Les produits frittés ainsi obtenus sont encore très poreux leur densité apparente est égale à 0,9 fois la densité théorique d_{th}.

Seule la fusion de zone permet d'atteindre une densité d = 0,98 d_{th}. Mais le disiliciure est un composé réfractaire se décomposant avant fusion d'après la réaction :



Cette décomposition se produit également si la température de frittage est trop élevée. En raison de cette décomposition le produit final contenant du Mo₅Si₃ n'est plus monophasé.

Au cours de toutes ces opérations réalisées à des températures souvent bien supérieures à 1000°C l'atmosphère réactionnelle doit être rigoureusement contrôlée afin de limiter les risques d'oxydation.

b) Résultats expérimentaux

α - Frittage classique

Nous disposons d'une presse à matrice flottante (Figure 2) permettant de préparer des comprimés ou barreaux en forme de parallélépipède (longueur 20 mm largeur 3 mm hauteur 3 mm).

Les échantillons compacts de MoSi_2 obtenus par ces moyens ne possèdent pas une résistance mécanique suffisante. En effet la pression étant exercée sur deux faces seulement du comprimé la zone centrale du parallélépipède reste poreuse et fragile. La méthode isostatique employée par certains auteurs (5) a donné de bons résultats. Dans ce cas la répartition des pressions est plus favorable à l'édification d'un composé compact et résistant.

β - Frittage sous charge

Le C.E.N. de Saclay a mis à notre disposition le four représenté sur la figure 3.

Deux sortes d'essais ont été réalisés

1 - Essais de frittage sous charge de poudres de MoSi_2

2 - Essais de frittage-réaction de mélanges de poudres

$\text{Mo} + 2,1 \text{ Si}$.

La charge 200 Kg/cm^2 est maintenue pendant $\frac{1}{2}$ heure environ vers 1500°C. La pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure.

Les densités des produits ainsi préparés sont respectivement 5,5 et 5,8.

Cette technique présente cependant les inconvénients suivants :

- le siliciure réagit avec les parois de la matrice et même si l'on élimine les surfaces ayant été en contact avec le graphite le produit risque d'être contaminé par du carbone.

- les risques de préoxydation sont importants car l'ensemble possède une grande inertie thermique et la pression résiduelle reste relativement élevée.

γ - Frittage activé

On connaît de nombreux exemples où une réaction de transport chimique peut activer un frittage, c'est à dire permettre d'en diminuer la durée et la température.

L'idée directrice de cette série d'essais était la suivante :

a) réaliser des barreaux de composition MoSi_{2-x} par frittage activé de comprimés préparés à partir de mélanges de poudres de molybdène et de siliciures Mo_5Si_3 ou MoSi_2 .

b) amener la composition de ces barreaux à celle de MoSi_2 par apport de silicium.

Dans ces deux étapes le transport chimique du silicium était assuré par son dichlorure.

Au cours de l'opération b l'augmentation de volume due à la transformation $\text{Mo}_5\text{Si}_3 \longrightarrow \text{MoSi}_2$ ou $\text{Mo} \longrightarrow \text{MoSi}_2$ pouvait contribuer à assurer une bonne densification du produit.

Malheureusement les échantillons préparés par ces techniques sont encore fragiles et poreux.

δ - Essais de préparation de plaquettes de MoSi_2 .

D'après certains auteurs russes (6) il serait possible de préparer des plaquettes de MoSi_2 de faible épaisseur par siliciuration totale de feuilles de molybdène.

Cette technique a été utilisée avec des plaques de molybdène d'épaisseur $e = 0,085, 0,1$ et $0,6$ mm.

Pour $e = 0,6$ mm l'échantillon subit un éclatement "en forme de croix de Malte" (figure 4).

Pour $e = 0,085$ et $0,1$ mm dans le cas d'une transformation totale la plaquette se divise en deux demi-plaquettes (figure 5).

Cette exfoliation n'a pu être évitée ni par un recuit préalable ni par le traitement de siliciuration progressif suivant.

Dans une première étape la plaquette de molybdène est recouverte d'une couche de MoSi_2 d'épaisseur e_1 .

Dans une deuxième, un chauffage sous vide transforme MoSi_2 en Mo_5Si_3 . e_1 est calculée de façon à transformer entièrement la plaquette de molybdène en Mo_5Si_3 .

Dans une deuxième étape un nouvel apport de silicium transforme Mo_5Si_3 en MoSi_2 .

L'exfoliation, partielle après la deuxième étape, devient totale au cours de la dernière.

C - Siliciuration du molybdène massif.

Entre 1000 et 1300°C, la vitesse globale étant limitée par un processus de diffusion, la cinétique de croissance du revêtement de disiliciure (quadratique du type C₁₁b) a pu être définie de la façon suivante (2 b) (7)

$$e = a t^{\frac{1}{2}}$$
$$a = A \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right)$$

e (en micron) épaisseur formée en un temps t (exprimé en heure) à la température absolue T .

Q et A constantes caractéristiques du processus de diffusion

$Q = 19\ 150$ cal/mole

$A = 27\ 000\ h^{\frac{1}{2}}$ d'après (26).

Dans ces conditions la siliciuration facilement contrôlable et reproductible permet d'obtenir des revêtements bien définis possédant la cristallisation basaltique (figure 6).

Des cristaux beaucoup plus petits (figure 7) peuvent être obtenus par l'artifice suivant : une plaquette de molybdène est chauffée à 720°C pendant 6 heures puis pendant une demi-heure à 1100°C en présence de silicium et de tétrachlorure de silicium.

A 720°C au début de la réaction il se forme uniquement le disiliciure hexagonal du type C_{40} . Le disiliciure quadratique apparaît ensuite et sa teneur augmente lorsque l'expérience est poursuivie.

A 1100°C la couche du disiliciure du type C_{40} recristallise rapidement. Dans le revêtement on peut alors distinguer : une couche superficielle à cristallisation fine caractéristique de la siliciuration à basse température, une couche basaltique adjacente au métal formée en régime de diffusion à 1100°C.

D - Conclusion

Les difficultés de préparation qui viennent d'être décrites sont inhérentes aux composés semi-métalliques réfractaires (8). Compte tenu des moyens mis en oeuvre, et en raison de ces difficultés, nous n'avons pu obtenir des échantillons massifs possédant toutes les caractéristiques souhaitables pour la suite de l'étude.

Cependant les barreaux préparés par frittage sous charge ont permis dans un premier temps de recueillir certains renseignements qualitatifs. Par la suite des essais d'oxydation plus complets ont été effectués dans le cas de poudres et de revêtements.

2 - Préparation des siliciures de titane

A - Préparation

Notre but était de préparer des siliciures de titane pulvé-
rulents en adaptant les procédés déjà utilisés pour le molybdène.

Les difficultés suivantes se sont présentées

a) Le diamètre des grains ou morceaux d'éponge de titane uti-
lisés étant de l'ordre de 50 à 100 μ , l'homogénéisation des mélanges de poudre
de titane et de silicium était beaucoup moins rapide que dans le cas du mo-
lybdène et souvent incomplète.

b) Dans de nombreux essais des miroirs d'aspect métallique
se formaient sur les parois de l'ampoule (figure 8). Le produit final con-
tenait des impuretés dues à l'attaque de la silice.

On a pu cependant préparer TiSi et TiSi_2 , les composés inter-
médiaires du système Ti-Si les plus riches en silicium, en remplaçant le ti-
tane par son hydrure dans le mélange initial. L'hydrure décomposé sous vide
à 900°C libère du titane extrêmement réactif. Le transport chimique du sili-
cium par son dichlorure assure ensuite l'homogénéisation des poudres à une
température comprise entre 900 et 1000°C.

Les difficultés citées ci-dessus nous ont amené à étudier
la réaction parasite titane-ampoule de silice et les réactions de transport
chimique des siliciures de titane.

B - Etude des réactions parasites titane - silice

L'aspect et l'importance du dépôt décrit en A b (figure 8)
varient suivant la durée et la température de l'expérience. L'analyse ra-
diocristallographique du film déposé révèle l'existence de siliciure et
d'oxyde de titane (Ti_5Si_3 et Ti_2O au dessous de 1000°C, Ti_5Si_3 et Ti_2O_3 au
dessus de 1000°C). La tension de vapeur du titane étant très faible vers
800°C, celui-ci est certainement transporté chimiquement. L'agent de ce
transport est peut être un chlorure volatil formé par réaction d'échange.

La possibilité d'une telle réaction est justifiée par les expériences suivantes :

1ère expérience

Le montage représenté sur la figure 9 permet d'étudier la réaction Ti-SiCl_4 en maintenant constante la pression du tétrachlorure. A 800°C , pour une pression $p_{\text{SiCl}_4} = 80$ mm de mercure, au bout de quelques heures on observe à l'intérieur de la partie du tube de silice situé à la sortie du four un anneau violet. Le titane contenu dans une nacelle en silice est recouvert de produits noirâtres. Des tests chimiques permettent de vérifier qu'il s'agit de TiCl_3 (violet) et TiCl_2 (noir).

L'analyse radiocristallographique révèle la formation de Ti_5Si_3 sur le titane, mais apporte peu d'information sur la nature des chlorures étant donné la complexité de leurs structures (10).

2e expérience

Dans une ampoule scellée contenant du tétrachlorure de silicium les poudres de titane et de silicium ont été séparées par un doigt de gant de silice. (figure 10).

Après un traitement d'une heure à 900°C on retrouve des siliciures de titane dans les deux tubes.

Dans cette seconde expérience on a simultanément un transport chimique du silicium et du titane. Les réactions suivantes citées à titre d'exemple permettent d'expliquer ce résultat.

Réaction de transport chimique du silicium (12)



Réaction d'échange



Réaction de transport du titane (13)



La formation de chlorure de titane volatil par réaction d'échange peut donc permettre le transport chimique de ce métal sur les parois de l'ampoule. Le titane ainsi déposé réduit ensuite la silice pour donner un siliciure et un oxyde de titane.

La réaction parasite est donc tout à fait normale en présence de tétrachlorure de silicium.

Mais la même réaction se produit en l'absence de SiCl_4 dans des ampoules scellées contenant du titane seul. Ce phénomène a été rencontré par de nombreux auteurs (11) et reste encore inexpliqué.

Le dépôt est semblable à celui décrit précédemment. Il est aussi constitué de Ti_5Si_3 et Ti_2O à 700°C et de Ti_5Si_3 et Ti_2O_3 à partir de 1000°C .

Des impuretés provenant de la silice et/ou du titane doivent provoquer le transport du métal sur la paroi.

Nous avons tenté de déterminer la nature de ces impuretés nous distinguons :

- les impuretés solides
- les impuretés gazeuses (gaz dissous ou adsorbés).

La silice ordinaire contient peu d'impuretés solides et la réaction parasite se manifeste aussi pour la qualité Spectrosil extrêmement pure.

Le titane, mis à part quelques impuretés métalliques mineures dont l'influence est certainement négligeable, contient des quantités importantes de chlore sous forme de chlorure (de l'ordre de 0,05 %). Celui-ci introduit au cours de la fabrication (procédé Kroll ou électrolytique), n'est pas totalement éliminé au cours des traitements de purification.

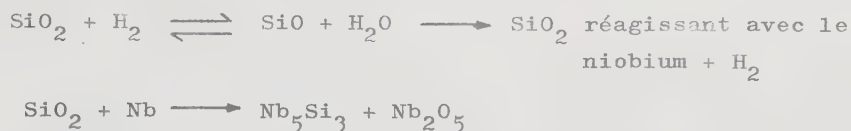
Du titane préparé au laboratoire par réduction de TiO_2 par CaH_2 ne réagit pas avec l'ampoule de silice. Par contre du titane purifié par un procédé du type de Boer-Van Arkel réagit.

La nature des gaz dissous et/ou adsorbés par la silice et le titane a été déterminée par spectrométrie de masse.

Dans une première expérience on analyse les gaz libérés par le dégazage d'un tube de silice vide vers 500°C. Ce sont principalement H₂O, CO, et CO₂. Dans une deuxième expérience le tube contient du titane. Dans ce cas des quantités importantes d'hydrogène se dégagent.

Ce gaz semble jouer un rôle important car au cours de la décomposition d'hydrure de titane sous vide il se forme fréquemment un dépôt métallique sur la paroi du tube de silice.

Dans le cas du Niobium (14) et du Tantale (15) la présence d'hydrogène a permis d'expliquer le transport inverse de la silice sur le métal grâce à des réactions du type :



Avec le tantale les produits résultant de la réduction de la silice sont Ta₂Si et Ta₂O₅.

Nos résultats parfois contradictoires ne nous ont pas permis d'attribuer le transport parasite du titane à un seul des gaz présents dans l'atmosphère des ampoules scellées (H₂-H₂O-HCl-CO-CO₂).

C - Transport chimique de siliciures de titane

Le titane et le silicium se prêtent tous deux à des réactions de transport chimique. Le problème était de savoir si un transport identique se produisait pour les siliciures de titane.

Au cours de l'étude de la réaction parasite, des ampoules scellées sous vide contenant seulement du titane ont été placées dans un gradient de température. Le titane est situé à l'extrémité chaude de l'ampoule à 1100°C, la température de l'extrémité froide étant de 1000°C. Au bout de 8 jours on observe une réaction importante entre le titane et la silice. Les produits de cette réaction Ti₂O₃ et Ti₅Si₃, transportés chimiquement vers les zones plus froides de l'ampoule, sont séparés et bien cristallisés (figures 11 et 12) Ti₅Si₃ s'est déposé à l'extrémité la plus froide de l'ampoule. Un transport chimique de ce siliciure est donc possible.

En 1958, au cours d'une étude du système Ti-Bi Nowotny (16) avait déjà obtenu involontairement des monocristaux de Ti_5Si_3 .

Nickl (17) a signalé récemment la possibilité de transport de différents siliciures ($TiSi_2$ - VSi_2 - $NbSi_2$ - $TaSi_2$ - $CrSi_2$ - Cr_3Si) en présence d'halogène sans donner cependant de précisions sur le mode opératoire.

Nous avons vérifié qu'en présence de tétrachlorure de silicium introduit à 25°C sous une pression variant de 1 à 20 cm de mercure on observait des transports de $TiSi_2$ et $TiSi$ de la zone chaude vers la zone froide (figure 13 et 14). Les gradients thermiques étaient tels que la température maximale soit inférieure ou égale à 1050°C et la température minimale soit supérieure ou égale à 700°C.

Peu à peu les techniques d'obtention de gradients de température réglables et régulés ont été perfectionnées. Un four à cinq enroulements alimentés séparément a notamment été utilisé. Les gradients moins importants sont obtenus par la méthode de Bridgman.

Un montage très simple permettant un déplacement alternatif longitudinal d'une ampoule dans le gradient naturel d'un four a donné des résultats encourageants. Ce déplacement crée des fluctuations de température favorables au développement de cristaux de bonne dimension (18) (figure 15).

D - Conclusion

Les résultats relatifs au transport de composés binaires du type siliciure restent intéressants de par les problèmes théoriques posés et de par les applications possibles.

On peut espérer en déposant par cette technique un siliciure sur un métal réaliser des revêtements protecteurs dont on pourra fixer à l'avance les caractéristiques d'après le gradient de température et la composition de la phase donneuse.

D'autre part, si les structures des siliciures de titane semblent bien connues l'obtention de monocristaux d'autres siliciures (9) doit permettre l'étude de leur structure. Les cristaux uniques de grande dimension constituent des échantillons de choix pour certaines études d'oxydation.

Malgré quelques petites difficultés d'ordre pratique les réactions dont les mécanismes étaient bien connus dans le cas du molybdène ont pu être adaptées au titane.

Les difficultés citées ci-dessus ont entraîné l'étude de la réaction parasite titane-ampoule de silice et celle des réactions de transport chimique des siliciures de titane.

Ces dernières ayant mis en évidence des problèmes théoriques et des possibilités d'applications très importants leur étude est poursuivie actuellement dans le cas des siliciures de titane, de vanadium, et de chrome, en présence d'iode.

II - Etude de l'oxydation

1 - Introduction bibliographique

En 1955 au cours d'une étude du disiliciure de molybdène Fitzer (1) a observé qu'un barreau de ce composé tombait en poussière après quelques heures de chauffage à l'air vers 500°C (figure 16). La poudre résultant de la désintégration est essentiellement constituée de MoSi_2 .

Par analogie avec l'étain il appela cette décomposition "peste du disiliciure". Plus de cinquante exemples de ce type de désagré-gation sont connus parmi les composés semi-métalliques.

Etant donné la généralité du problème et son importance dans le cas de MoSi_2 le terme de peste a été adopté pour décrire la pulvé-risation d'un composé par chauffage aux températures intermédiaire (500-1000°C) en présence d'oxygène et/ou d'azote.

Ce phénomène encore inexpliqué est caractérisé par les élé-ments suivants (Les observations décrites ci-dessous concernent MoSi_2 massif).

A - Il ne s'agit pas d'un changement de structure comme dans le cas de l'étain (19) (20) (21). L'attaque ne se produit qu'en présence d'o-xygène et non en atmosphère "inerte" ($\text{CO-CO}_2\text{-Ar-N}_2$) (20).

Cette décomposition est donc une oxydation catastrophique. Elle est extrêmement sensible à la pression du gaz oxydant et ne se produit qu'entre 450 et 650°C.

B - L'oxydation rapide est précédée d'une période de latence au cours de laquelle une couleur bleu-noir apparaît fréquemment à la surface de l'échantillon (19). La quantité d'oxydes formés au moment de la désintégra-tion est très faible (0,6 % en masse). Leur nature et leur morphologie ont été précisées récemment (21) grâce à l'intervention de techniques fines : microscopie électronique, absorption infrarouge diffraction des électrons. Ces oxydes constitués de MoO_2 , de cristaux de MoO_3 , et de particules de si-lice de dimension colloïdale, entourent les grains de MoSi_2 résultant de la décomposition.

Les cristaux de MoO_3 sont semblables à ceux obtenus par su-

blimation et condensation du trioxyde, ce qui semble indiquer une mobilité superficielle notable de ce composé dans les conditions d'étude.

La silice amorphe a été identifiée chimiquement. Ses spectres infrarouge présentent les mêmes bandes d'absorption que ceux de silices cristallisées.

La présence de trioxyde semble liée au processus de destruction. La limite supérieure du domaine de peste est en effet une température telle que la vitesse de vaporisation de MoO_3 soit supérieure à sa vitesse de formation (19).

La même observation est valable dans le cas de WSi_2 , la limite supérieure (1250°C) est alors plus élevée, WO_3 étant moins volatil que MoO_3 .

C - Westbroek et ses collaborateurs (20) (22) (23) ont réalisé des mesures de microdureté sur des composés présentant une oxydation catastrophique du type pesté. Dans les conditions où le phénomène se produit on observe un durcissement aux joints de grains.

La courbe de la figure 18 représente les variations de $\frac{\Delta H}{H}$ en fonction de la distance x au joint (H est la dureté dans un grain ΔH l'augmentation de H à la distance x). Le composé étudié (figure 18) est NiGa . (23).

D - Des observations directes de la surface en cours d'oxydation ont mis en évidence de nombreuses fissures (19). Leur nombre augmente avec la durée d'exposition dans la zone critique.

L'augmentation de volume au cours de la transformation $\text{MoSi}_2 + 7/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{MoO}_3 + 2 \text{SiO}_2$ est de 200 %. Les oxydes en se développant par diffusion de l'oxygène dans la masse peuvent créer des tensions et provoquer ainsi l'éclatement du composé.

Conclusion.

Chacun des auteurs qui viennent d'être cités a pu donner une explication fondée sur des observations correspondant à une technique d'étude particulière. Pour avoir une vue complète du problème il faut rassembler

tous les résultats. On peut alors distinguer deux aspects.

- l'aspect mécanique se traduisant par le durcissement aux joints de grain et par la formation de fissures.

- l'aspect chimique lié au caractère non protecteur des oxydes formés.

Aspect mécanique (20).

Le phénomène de durcissement serait dû à la ségrégation d'une faible quantité d'impuretés gazeuses dans une zone proche d'un joint de grain.

N'ayant pas observé de précipitation de seconde phase on a pensé qu'il s'agissait d'une solution solide interstitielle. L'insertion des atomes gazeux peut ainsi créer des tensions dans le solide.

Cette réaction de durcissement est très sensible à la température du traitement de contamination et peut être supprimée par un recuit à température élevée suivi d'une trempe. Au cours du recuit les atomes d'oxygène se placent sans doute en position de substitution. Etant donné la nature même du phénomène le rôle de la stoechiométrie est important : dans le cas de NiGa le durcissement augmente avec l'excès en élément le plus électropositif. (23)

Dans une étude récente (28) J.B. Berkowitz - Mattuck a mis en évidence d'une autre façon cet aspect mécanique.

Les monocristaux ne sont pas sujets à la décomposition par peste dans les deux conditions suivantes.

1 monocristal soumis à une atmosphère oxydante sans contrainte mécanique.

2 monocristal soumis à une contrainte mécanique en atmosphère non oxydante.

Or ces échantillons monocristallins soumis à une contrainte mécanique dans les conditions de température et de pression qui conduisent à la désintégration par peste d'échantillons polycristallins subissent une rupture différée.

En conséquence le phénomène peut être attribué du moins en partie aux tensions introduites au cours de la fabrication et de l'oxydation des échantillons polycristallins.

Aspect chimique.

D'après R.W. Bartlett (19) l'aspect chimique est lié au caractère non protecteur des produits de l'oxydation simultanée du molybdène et du silicium.

L'étude thermodynamique du système Mo, Si, O permet de délimiter les domaines de stabilité des phases susceptibles de se former (19). (figure 17). (On ne connaît pas d'oxyde mixte de molybdène et de silicium). La partie gauche du diagramme bien qu'approximative puisqu'obtenue par extrapolation est extrêmement intéressante du point de vue qualitatif. Lorsque p_{O_2} croît $MoSi_2$ se dissocie d'abord en silice et siliciures moins riches en silicium, puis en silice et molybdène. Lorsque la pression d'oxygène devient suffisamment élevée, le molybdène s'oxyde.

- A partir de ces données le mécanisme de l'oxydation fait intervenir :

a - l'oxydation préférentielle du silicium conduisant à la formation d'une couche de silice.

b - la diffusion du silicium du substrat vers l'interface métal - oxyde (sens 1).

c - la diffusion de l'oxygène dans la silice vers le composé semi-métallique (sens 2)



Les différences entre les vitesses des deux processus de diffusion (figure 34) (37) entraînent soit la formation d'une couche de Mo_5Si_3 , soit l'oxydation du molybdène. Le premier cas pourrait correspondre à l'oxydation à haute température, le second à la formation du mélange d'oxydes de molybdène et de silicium caractéristique de la dé-

composition par peste.

L'aspect chimique est aussi notable chaque fois qu'une addition ou une impureté modifie la composition des oxydes formés. En effet l'oxyde de l'élément étranger en se combinant avec MoO_3 ou avec SiO_2 peut donner un composé possédant des propriétés différentes de celle du mélange $\text{MoO}_3 + 2 \text{SiO}_2$.

Ainsi d'après Ban et Ogilvie (31) au dessous de 600°C le fer existant comme impureté dans le molybdène ou introduit au cours de broyages s'oxyde sous forme de Fe_2O_3 et réagit avec MoO_3 pour donner un molybdate.

Merz (29) dans son étude modifie la composition des oxydes en précipitant un mélange de silice et d'alumine sur une poudre de disiliciure avant le frittage.

Dans ces deux exemples la formation d'une couche d'oxyde compact diminue ou supprime la désagrégation.

2 - Etude cinétique de l'oxydation : Résultats expérimentaux

Grâce aux techniques de préparation précédemment décrites, nous disposons pour les études d'oxydation d'échantillons frittés sous charge, de poudres et de revêtements de disiliciure de molybdène, et aussi de poudre de disiliciure de titane.

Les barreaux de MoSi_2 préparés par frittage sous charge nous ont permis d'observer le phénomène décrit sous le nom de peste. (figure 16). Mais les résultats obtenus avec ce type d'échantillons étant très irréguliers notre travail a été principalement consacré aux poudres.

Dans une première partie seront décrites les expériences relatives à l'oxydation de MoSi_2 pulvérulent.

Dans une deuxième nous comparerons leurs résultats avec ceux obtenus au cours d'études de revêtements ou de composés massifs.

2.1. - Etude de MoSi_2 pulvérulent

A - Techniques expérimentales

a - Mode opératoire

Nous nous sommes assurés que la thermogravimétrie permettait de suivre réellement l'avancement de la réaction $\text{MoSi}_2 \longrightarrow \text{MoO}_3 + 2 \text{SiO}_2$ en vérifiant que la sublimation du trioxyde de molybdène était négligeable dans le domaine d'étude (400-650°C).

Les variations de poids sont enregistrées en fonction du temps grâce à la thermobalance du type Mac Bain décrite dans l'annexe N° 2.

Les expériences sont réalisées suivant un protocole expérimental bien défini de façon à obtenir des résultats reproductibles et comparables entre eux.

Ce protocole est le suivant :

Une nacelle contenant la prise d'essai de masse m inférieure ou égale à 50 mg est suspendue à l'équipage de la thermobalance. La poudre est alors dégazée pendant 16 heures à la température ambiante puis pendant

5 heures à une température élevée progressivement jusqu'à celle de l'expérience. Après ces deux opérations, au cours desquelles la pression résiduelle reste toujours inférieure à 10^{-5} mm de mercure, le gaz oxydant est introduit dans l'enceinte réactionnelle.

b - Aspect des courbes

A titre d'exemple les cinétiques d'oxydation de poudres de molybdène (C_1), de Mo_5Si_3 (C_2), et de $MoSi_2$ (C_3) ont été représentées sur la figure 19. L'avancement de la réaction est exprimé par le rapport de la masse transformée à la masse initiale.

Dans le cas de $MoSi_2$ il existe une période de latence OA de plusieurs heures durant laquelle la balance dont la sensibilité est de 50 μ g ne permet pas de déceler d'oxydation.

Dans la suite de l'étude consacrée à $MoSi_2$ nous avons pu distinguer les deux types de courbes représentés sur la figure 20. Pour des raisons de commodité de représentation graphique, un décalage d'origine d'amplitude OA a été effectué.

Sur la courbe 1 on peut distinguer quatre périodes

- I - Période de latence OA
- II - Période d'accélération
- III - Période linéaire
- IV - Période de ralentissement.

Sur la courbe 2 les périodes II et III sont confondues (période III bis).

La pente de la droite (période III) permet de calculer la constante de vitesse k que nous exprimerons en pour cent d'augmentation relative de masse par heure.

c - Essais préliminaires

Ces essais ont pour but de définir les conditions opératoires favorables à une attaque uniforme du lit de poudre. Si la réaction est limi-

tée par la diffusion du gaz dans le lit les courbes représentatives de l'augmentation relative de masse en fonction du temps varient soit avec la surface du lit, soit avec la masse de la prise d'essai. Nous avons vérifié que ces deux paramètres avaient une influence négligeable sur la cinétique (figure 21)

Les conditions expérimentales sont précisées dans le tableau ci-dessous.

	Surface de la nacelle cm ²	Prise d'essai mg	P _{O₂} cm de mercure	T°C	k
C ₁	2	50			5,3
C ₂	1	50			6
C ₃	2,5	20	16	450	6
C ₄	2	20			5,5

Les quatre courbes bien que très voisines présentent de légères divergences dans la phase initiale. La période linéaire étant pratiquement identique, la vitesse n'est pas limitée par la diffusion du gaz.

d - Essais de reproductibilité

Une série de six essais réalisés dans des conditions identiques a permis de constater la bonne reproductibilité des mesures (figure 22). L'écart moyen de la période de latence est de 6 %, l'écart moyen de l'augmentation relative de masse calculé à l'instant t = 10 heures est de 5 %. Les six valeurs de k sont 2,3 - 2,1 - 2 - 1,9 - 1,9 - 1,8.

B - Résultats

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur la durée de la période de latence et sur la vitesse atteinte au cours des périodes III et III bis :

- composition de l'atmosphère réagissante
- température de préparation de la poudre de départ
- température de l'échantillon
- pression d'oxygène.

a - Influence de la composition de l'atmosphère réagissante

- Influence de l'azote.

Les résultats d'expériences conduites dans l'oxygène pur et dans des mélanges oxygène-azote sont très proches (Les écarts entre les quatre périodes linéaires sont du même ordre de grandeur que ceux enregistrés au cours des essais de reproductibilité) ce qui écarte l'hypothèse d'une influence éventuelle de l'azote (figure 23).

	Température T°C	Atmosphère	P _{O₂} cm de mercure	Période de Latence mn	k
C ₁	400	O ₂	16	305	2,5
C ₂	400	50% O ₂ - 50% N ₂	16	420	2,6
C ₃	450	O ₂	16	180	7
C ₄	450	50% O ₂ - 50% N ₂	16	170	7
C ₅	500	O ₂	16	135	2,2
C ₆	500	50% O ₂ - 50% N ₂	16	150	2,3

- Influence de la vapeur d'eau

En présence de vapeur d'eau la réaction est beaucoup plus rapide que dans l'oxygène pur. De plus la réaction débute dès l'introduction du gaz oxydant. Il n'y a donc pas de période de latence (figure 24).

	Température T°C	P _{O₂} cm de mercure	P _{O₂} cm de mercure	k
C ₁	450	16	0	3,2
C ₂	450	16	1,8	6,6

Dans la suite de l'étude le gaz oxydant était de l'oxygène N 45 (99,995 % d'oxygène).

b - Influence de la température de préparation de l'échantillon

Les courbes relatives à l'oxydation de disiliciure préparé

à 720 et 1044°C sont tracées sur la figure 25. La poudre préparée à 720°C est la plus réactive.

c - Influence de la température de la réaction

Les figures 26 et 27 représentent les expériences réalisées aux températures suivantes

400°C (C₁) 412°C (C₂) 426°C (C₃) 450°C (C₄) 473°C (C₅) fig.2
400°C (C₁) 486°C (C₂) 607°C (C₃) figure 27.

Les variations de $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T^{\circ}K}$ sont représentées sur la figure 27 bis. Ces résultats montrent que la vitesse atteinte au cours de la période III est maximum entre 450 et 500°C. La durée de la période de latence est minimum vers 500°C.

d - Influence de la pression d'oxygène

Lorsque la pression d'oxygène croît la durée t_1 de la période de latence diminue et la vitesse atteinte au cours de la période linéaire augmente.

Les figures 28 et 29 représentent deux séries d'essais conduits dans des conditions légèrement différentes. Dans la première série la poudre est contenue dans une nacelle. Elle repose sur un plateau dans la deuxième.

La variation de $\log t_1$ en fonction de $\log p_{O_2}$ est linéaire et de pente - 1, t_1 est proportionnel à $\frac{1}{p_{O_2}}$ (Figures 30 et 31 relatives aux essais des figures 28 et 29).

2.2 - Essais d'oxydation de revêtements de MoSi₂ sur molybdène

Des plaquettes de molybdène (L = 30 mm l = 10 mm e = 1 mm) de pureté 99,9 sont recouvertes d'une couche de 22 microns par une siliciuration d'une heure à 1100°C. Les arêtes vives ont été préalablement arrondies afin d'éviter au maximum la rupture de la couche au cours des chocs thermiques.

Ces plaquettes ont été soumises à l'oxydation pendant 50 heures à 400, 470, 500 et 620°C sous une pression d'oxygène de 16 cm de mercure.

Le protocole expérimental est identique à celui décrit en II.1 A a. L'augmentation de masse enregistrée grâce à une thermobalance ADAMEL du type TH 59 est très faible ($0,3 \text{ mg/cm}^2$ au bout de 50 heures).

Le revêtement prend une coloration bleu-noir, mais l'analyse radiocristallographique ne permet pas de mettre en évidence la formation d'oxydes superficiels.

Les revêtements à cristallisation superficielle fine dont la préparation est décrite en I.1 C résistent aussi à un traitement identique à 500°C.

Dans les conditions de cette étude la désagrégation par peste n'a donc pas été observée pour les revêtements de disiliciure de molybdène.

Un résultat semblable avait déjà été obtenu dans le cas du disiliciure de tungstène (24).

2.3 - Essais d'oxydation de TiSi_2 pulvérulent.

Les poudres de TiSi_2 ont été étudiées avec les techniques expérimentales décrites précédemment pour MoSi_2 pulvérulent.

Au cours d'une première série d'expériences la valeur de la pression d'oxygène était de 16 cm de mercure. Au bout de 12 heures les échantillons traités à 450, 540, 610, 680, et 750°C étaient intacts, l'augmentation de masse nulle.

Dans une deuxième série la pression d'oxygène était de 40 cm de mercure. L'augmentation relative de masse était de 2 % au bout de 12 heures pour une température de réaction de 540°C et de 1 % à 580°C. Les échantillons traités à 475°C et 620°C étaient restés intacts.

Ces résultats montrent que le disiliciure de titane possède une bonne résistance à l'oxydation entre 450 et 750°C et ne subit pas de décomposition du type peste dans ce domaine de température.

3 - Analyse des résultats de l'étude cinétique.

Les résultats de l'étude du disiliciure de molybdène pulvé-
rulent présentent de nombreux points communs avec ceux obtenus par différents
auteurs étudiant des composés massifs.

Cet accord, d'une part confirme la validité de cette étude,
d'autre part semble prouver que les caractéristiques cinétiques sont indé-
pendantes des produits de départ et traduisent les mécanismes intimes de la
réaction de MoSi_2 avec l'oxygène.

a - Influence de la composition de l'atmosphère réagissante

- Influence de l'azote (figure 23).

On avait déjà remarqué (19) (20) que l'azote ne réagissait
pas avec le disiliciure. Nous avons pu constater qu'il ne réagissait pas
davantage en présence d'oxygène. Le rôle de l'azote est donc limité à celui
d'un diluant.

- Influence de la vapeur d'eau

Cette influence mise en évidence en II B a n'avait jamais
été signalée. Elle montre l'importance du contrôle de l'atmosphère réagis-
sante et explique les divergences observées entre des essais conduits dans
l'oxygène pur et dans l'air humide.

Le phénomène d'accélération observé pour MoSi_2 ne semble pas
illogique, sachant que le silicium et le molybdène s'oxydent plus rapidement
en présence de vapeur d'eau.

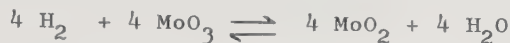
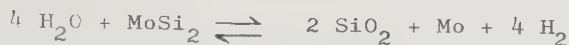
Pour le premier la diffusion des groupements hydroxyles dans
la couche de silice superficielle est plus rapide que la diffusion de l'oxy-
gène (25) (26).

Pour le second la vapeur d'eau est susceptible de favoriser
la sublimation du trioxyde (27).

Cette influence de la vapeur d'eau a été confirmée par des
expériences en ampoule scellée. En effet la réaction solide-solide
 $\text{MoO}_3 - \text{MoSi}_2$ qui ne se produit pas sous vide entretenu conduit en ampoule

scellée à la réduction de MoO_3 en sous oxyde et même en molybdène (tableau 2).

La vapeur d'eau de l'atmosphère résiduelle contribue sans doute à établir l'équilibre entre les phases en présence d'après le schéma :



b - Influence de la température de préparation de l'échantillon

Le fait que les produits formés à basse température ont une cristallisation plus fine que ceux formés à haute température peut en partie justifier l'influence de la température de préparation sur la réactivité.

Les joints de grains jouent en effet un rôle important dans les réactions hétérogènes et plus particulièrement dans celle qui nous occupe.

D'autre part la surface du disiliciure préparé à 720°C doit réagir très rapidement étant donné son irrégularité, irrégularité due au processus même de formation.

c - Influence de la température de réaction

Au cours de nos essais à des températures comprises entre 400 et 600°C nous avons observé un maximum de réactivité, entre 450 et 500°C . (figures 26, 27 et 27 bis). Ce maximum correspond à une durée minimale de la période de latence et à la vitesse linéaire maximale. J. B. Berkowitz Mattuck signale un maximum de réactivité vers 500°C . Nos résultats sont donc en bon accord avec ceux de cet auteur.

La vaporisation de MoO_3 a été l'un des arguments avancés pour expliquer cette influence de la température. Or la sublimation de ce composé ne devient notable sur la thermobalance qu'à partir de 650°C ce qui met en doute cet argument.

d - Influence de la pression d'oxygène

Une courbe typique de l'augmentation de poids en fonction du temps obtenue par J.B. Berkowitz Mattuck est représentée sur la figure 32. On distingue trois périodes un léger gain de poids un palier et une période

accélérée. L'abscisse du point d'inflexion I est proportionnelle à p_{O_2} à la puissance $-0,7 \pm 0,2$ pour p_{O_2} compris entre 20 et 760 mm de mercure.²

Dans notre étude la durée de la période de latence varie comme $\frac{1}{p}$ pour p compris entre 10 et 600 mm de mercure. (figure 30 et 31).

4 - Discussion - Modèle proposé.

Les résultats de notre étude de poudres sont donc en excellent accord avec ceux des auteurs cités dans l'introduction. Les principaux éléments expérimentaux ont été retrouvés, en particulier

- l'existence d'une période de latence
- l'existence d'un maximum de réactivité vers 500°C
- l'influence linéaire de la pression d'oxygène sur la durée de la période de latence.

Nous avons pensé que la période de latence est probablement une passivation due à un film de silice formé à la surface du disiliciure par oxydation sélective du silicium :

a - pendant la préparation au cours de laquelle la poudre est chauffée vers 1000°C en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau contenus dans l'atmosphère résiduelle de l'ampoule scellée.

b - pendant le séjour à l'air du produit avant son utilisation. (Le vieillissement des poudres se traduit par une augmentation de la durée de la période de latence).

c - pendant le dégazage à chaud précédant l'oxydation. Au cours de ce dégazage la poudre est en effet maintenue quelques heures à 500°C sous une pression d'air de 10^{-5} mm de mercure. (La durée de la période de latence diminue lorsqu'on supprime le dégazage à chaud).

Dans ces trois cas la combinaison du silicium avec l'oxygène contenu dans les atmosphères résiduelles provoque la formation d'une couche de silicé de préoxydation.

Nous avons dosé cette silice par colorimétrie de la façon suivante :

La poudre de disiliciure est attaquée au bain-marie par une solution de soude. La solution d'attaque dont le p_H est amené à celui du virage de la phénolphtaléine est additionnée de sulfate de fer (III) et d'ammonium et de molybdate d'ammonium. Le complexe silico-molybdique ainsi formé est réduit en présence d'acide oxalique et de sulfate ferreux. La colorimétrie effectuée à $815\text{ m}\mu$ permet de doser 5γ .

Les essais préliminaires ont montré que pour une concentration normale de soude et une durée d'attaque de 1 h 30 le silicium du composé n'est pas attaqué.

L'épaisseur du film de préoxydation calculée en supposant une répartition uniforme de la silice est de l'ordre de $25\text{ \AA}$ (1,5 % du silicium total est combiné).

Merz et Muller ayant déterminé la teneur en oxygène de différentes poudres de disiliciure ont obtenu des résultats semblables (teneur en oxygène variant de 0,5 à 1,5 % suivant la taille des grains).

Une fois cette couche formée, la réaction a lieu à l'interface oxyde-substrat, l'oxygène diffusant à travers le silice, et le silicium à travers les couches superficielles du substrat. La diffusion du silicium étant lente, (figure 34) la pression d'oxygène à l'interface augmente progressivement et devient suffisante pour oxyder le molybdène. Le mélange non protecteur des oxydes MoO_3 , MoO_2 , et SiO_2 , mélange caractéristique de la peste apparaît alors en surface. Cet instant correspond sans doute à une accélération de la réaction.

Mise à part la preuve directe de l'existence de la silice de préoxydation preuve que constitue le dosage chimique, d'autres arguments indirects proviennent de l'étude cinétique.

L'influence linéaire de la pression observée sur la durée de la période de latence est identique à celle observée sur la cinétique de l'oxydation du silicium métal. Dans ces deux cas le mécanisme de la diffusion de l'oxygène est donc probablement identique.

D'autre part on peut provoquer une ou plusieurs latences en dégazant à la température de l'expérience après oxydation partielle du produit (figure 33). Le principe de cette expérience est le suivant :

Une poudre de disiliciure de molybdène a été placée dans la thermobalance suivant le protocole expérimental habituel. L'introduction de l'oxygène est suivie d'une première période de latence OA. Au point D l'échantillon est déjà partiellement oxydé. La réaction est interrompue et le produit dégazé pendant 5 heures à la température de l'expérience. La pression résiduelle est inférieure à 10^{-5} mm de mercure. Après cette opération l'oxygène est introduit à nouveau dans l'appareil sous une pression égale à celle existant au cours de la période AD. Une nouvelle période de latence DA₂ précède la reprise de l'augmentation de masse. Le même phénomène peut être provoqué quelques instants plus tard en D'A₂.

Les dégazages sous vide (points D figure 33) doivent permettre à la couche de silice de se réformer par oxydation préférentielle du silicium.

L'interprétation chimique que nous venons de proposer, interprétation fondée sur l'existence d'une couche de silice superficielle, est voisine de celle établie par R.W. Bartlett pour expliquer l'oxydation de MoSi₂ à haute température.

III - Conclusion générale

La première partie de ce travail a été consacrée à la mise au point de techniques de préparation. L'ensemble de ces techniques nous a permis d'obtenir du disiliciure de molybdène sous forme massive, sous forme de revêtement, sous forme pulvérulente, et du disiliciure de titane sous forme pulvérulente.

Les difficultés rencontrées dans le cas de TiSi_2 ont entraîné l'étude de la réaction parasite titane-silice, et celle des réactions de transport chimique des siliciures de titane. Ces dernières ont mis en évidence des problèmes théoriques et des possibilités d'application importants.

L'étude de l'oxydation a fait l'objet d'une deuxième partie. L'influence de la pression d'oxygène et de la température observées au cours de l'étude cinétique des poudres sont en bon accord avec les résultats obtenus dans le cas de composés massifs.

L'interprétation chimique de nos résultats est voisine de celle proposée par R.W. Bartlett (23) pour expliquer l'oxydation à haute température. La couche de silice qui constitue un des éléments principaux de cette interprétation a pu être dosée par colorimétrie.

L'étude cinétique de la réaction de MoSi_2 pulvérulent avec l'oxygène a donc apporté certaines précisions sur les mécanismes réactionnels.

Domaine 1

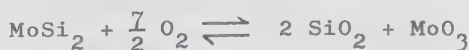
La résistance à l'oxydation du disiliciure de molybdène pour des températures comprises entre 1300 et 1700°C et sous des pressions d'oxygène supérieures à quelques cm de mercure est due à la formation d'une couche protectrice de silice (32) (33) (34) (35).

Les propriétés de cette silice sont assez particulières. Elle est très pure, (teneur en molybdène inférieure à 0,1 %), amorphe et autocicatrisante (self-healing). Une grande mobilité superficielle assure la formation de ponts au-dessus des fissures qui peuvent prendre naissance au cours de chocs thermiques.

Au point de vue cinétique la formation de cet oxyde protecteur se traduit par un ralentissement très net de la consommation en oxygène au cours du temps (fig. 35) (La protection est d'autant plus rapide que la température de réaction est plus élevée). L'oxydation suit une loi parabolique dont l'énergie d'activation (25 Kcal/mole) a une valeur comparable à celles déterminées pour la diffusion de l'oxygène dans la silice (22 Kcal/mole) (36). Ces valeurs sont voisines de celle que l'on peut calculer par extrapolation des données relatives à l'oxydation du silicium au-delà du point de fusion.

Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de cette couche (30).

1 - L'oxydation simultanée du molybdène et du silicium dans le rapport de leur concentration superficielle donne naissance aux oxydes MoO_3 et SiO_2 . Le trioxyde se sublime et la silice recouvre rapidement la surface en formant un film protecteur.



2 - L'oxydation sélective du silicium conduit à la formation de silice d'après



Des observations expérimentales peuvent permettre de faire

la distinction entre ces deux mécanismes :

L'existence de trioxyde déposé sur les parois froides de l'en-
ceinte réactionnelle et une perte de poids sont en faveur du premier mécanis-
me. Un gain de poids est en faveur du deuxième.

Une fois la couche de silice formée la réaction est limitée par
la diffusion des éléments réagissants à travers ce film protecteur. D'après
l'examen métallographique la succession des couches est alors la suivante
 $\text{SiO}_2 / \text{Mo}_5\text{Si}_3 / \text{MoSi}_2$. Il est admis que la réaction a lieu à l'interface S
 $\text{SiO}_2 / \text{Mo}_5\text{Si}_3$ par oxydation sélective du silicium. L'oxygène diffusant dix
fois plus lentement dans la silice que le silicium dans le substrat, la vites-
se globale est limitée par la diffusion de l'oxygène.

La pression d'oxygène à l'interface $\text{Mo}_5\text{Si}_3 / \text{SiO}_2$ a pu être cal-
culée grâce aux données de Norton (36). Pour une pression extérieure de 12 mm
de mercure et une épaisseur de silice de 1 mm la pression de 10^{-12} mm de mer-
cure à 1000°C et 10^{-10} à 1700°C est insuffisante pour oxyder le molybdène.

Domaine II

Un film protecteur de silice se forme normalement au cours de
l'oxydation du silicium. Cependant aux températures élevées, pour des pres-
sions faibles, ce film n'existe plus, l'oxydation est rapide. Wagner (38)
a montré que ces différences de comportement étaient dues à la formation de
 SiO gazeux plus stable que SiO_2 . Les composés siliciés (SiC ou siliciures)
ont un comportement analogue mais plus complexe étant donné les variations
possibles de l'activité du silicium dans ces divers composés.

Ainsi Bartlett et Gage (37) distinguent à 1500°C trois types
de comportement suivant la valeur de la pression d'oxygène. Fig. 36.

- l'oxydation passive
- l'oxydation active
- l'oxydation active-passive

L'oxydation passive a été décrite précédemment. L'oxydation ac-
tive correspond à la formation de SiO gaz. Après une oxydation importante les
phases présentes à la surface sont $\text{Mo} / \text{Mo}_3\text{Si} / \text{Mo}_5\text{Si}_3 / \text{MoSi}_2$.

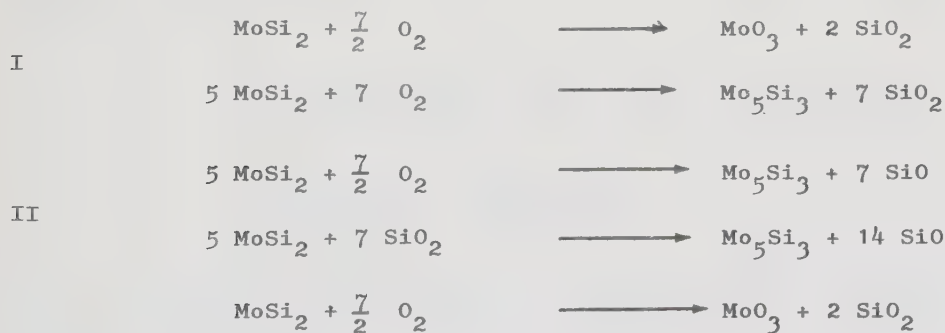
L'oxydation active-passive correspond au passage du deuxième processus au premier, la diminution de la pression de vapeur du silicium favorisant la formation de la silice.

Au dessus de 1700°C deux éléments nouveaux interviennent : la fusion de la silice et la formation de bulles de SiO gaz dans la couche fondue. Pour ces raisons, l'utilisation du disiliciure de molybdène est limité à cette température.

Domaine III

Ce domaine a été peu étudié (1) (30). Le molybdène et le silicium s'oxydent simultanément. La silice, cristallisée, α cristobalite ne forme pas de couche continue. On observe des pertes de poids correspondant à la sublimation de MoO₃.

Les différents domaines peuvent être schématisés par



Annexe 2

Les conditions d'utilisation d'un ressort de quartz ont fait l'objet d'études approfondies (39).

Pour un ressort en fil de silice de section d , ressort formé de n spires de rayon r , l'allongement h en fonction de la masse suspendue m est de la forme :

$$h = k \frac{r^3}{d^4} n m$$

$$h = k n \quad \text{avec} \quad K = h \frac{r^3}{d^4} n$$

Cette proportionnalité est vérifiée jusqu'au 85 % environ de la charge de rupture.

La viscosité de la silice fondue étant extrêmement faible, le ressort possède une grande fidélité par absence totale de fluage et d'hystérésis.

Des mesures d'étalonnage répétées après plusieurs mois d'utilisation ont donné des valeurs identiques de la sensibilité.

Influence de la température.

La constante du ressort est très sensible aux variations thermiques. Une mauvaise régulation de la température de l'enceinte contenant le ressort provoque des variations de poids apparentes pouvant dépasser la sensibilité de la balance.

Ernsberger (40) a établi la relation suivante donnant l'allongement l en fonction de la variation de température θ

$$l = - 1,23 \cdot 10^{-4} K \left(m + \frac{M}{2} \right) \theta$$

m charge en mg (échantillon + équipement)

M masse du ressort

Dans notre appareil le peson est entouré d'une jaquette parcourue par un courant d'eau maintenue à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Nos conditions d'utilisation correspondant à une sensibilité de 51 μ g et à une charge de l'ordre de 500 mg sont telles que la régulation est légèrement surestimée.

Mais l'emploi d'un ressort de sensibilité supérieure est délicat car un tel ressort oscille avec les vibrations du bâtiment et de plus doit être placée dans une pièce thermostatée.

Principe du capteur de déplacement.

L'allongement du ressort est suivi en continu à l'aide d'un capteur de déplacement à photodiodes Sefram St Gobain.

Le principe de l'appareil est basé sur la poursuite photoélectrique d'un index sous le peson. Il comprend essentiellement un chariot mobile portant une source lumineuse et deux cellules photoélectriques. L'index en modifiant le flux lumineux reçu par chacune des cellules crée une variation de courant transmise après amplification à un servo-mécanisme qui ramène le chariot suiveur à la position d'équilibre photoélectrique. Un potentiomètre linéaire couplé à l'arbre moteur du servo-mécanisme transforme les déplacements du chariot suiveur en variations de résistance elles-mêmes transformées, grâce à une alimentation stabilisée incorporée, en variation de courant directement assimilables par un galvanomètre enregistreur. Le potentiomètre est à rotation continue et effectue un tour complet pour 4,5 mm de déplacement du chariot. Le suiveur est sensible à des déplacements de 0,01 mm.

Grâce à cette installation une déviation de 1 mm du galvanomètre enregistreur correspond à une variation de masse de 51 μ g.

Dans certains cas la courbe enregistrée présente un profil en dents de scie dû aux variations discontinues du courant débité à travers le potentiomètre rotatif.

Schéma général

L'appareil comprend :

Le ressort et l'ensemble de régulation thermique.

Le capteur de déplacement et le dispositif d'enregistrement.

le tube laboratoire plongeant dans un four mobile dans le sens vertical.

Une station de vide comprenant une pompe à palettes et une pompe à diffusion à vapeur de mercure permet de faire le vide dans l'appareil.

Au cours du dégazage qui précède l'introduction du gaz la pression résiduelle contrôlée par une jauge de Penning (jauge Ionivac) est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ mm de mercure. L'oxygène est introduit directement à partir de la bouteille après balayage de la canalisation d'arrivée.

La température est mesurée grâce à un thermocouple chromel-alumel placé à l'extérieur du tube laboratoire.

Des essais préliminaires ont montré qu'il existait une légère différence de température entre l'intérieur et l'extérieur du tube laboratoire (différence de 5°C à 500°C).

Par contre nous n'avons pas noté de différence de température au moment de l'introduction d'un gaz, le thermocouple de mesure étant situé à l'endroit exact où se trouve habituellement la nacelle.

Les étalonnages ont donné les résultats suivants

constante du ressort $0,3536 \pm 0,0001$ mm. par mg
déplacement correspondant à 1 tour du potentiomètre
 $4,500 \pm 0,001$ mm
1 mm d'enregistrement correspond à $51,7 \pm 0,5$ μg .

Tableau 1

X		MX ₃	M ₂ X ₅	MX ₂	M ₂ X ₃	MX	M ₃ X ₂	M ₂ X	M ₃ X	
Al	Co ₂ Al ₉	Nb Ta (TaNbV) Mo Fe Mn Ni	Fe Co		Ni	Fe Ni Sb			Cr	
Be	ZrBe ₁₃ NbBe ₁₂ Nb ₂ Be ₁₇									
B				Ti						
Ca				Pb Ag		Pb Ag Tl		Tl	Pb	Tl ₄ Ca ₃ Cu ₅ Ca
Ce				Sn		Al Bi	Sn	Sn Al Bi		Al ₄ Ce Bi ₃ Cl ₄ Mg ₉ Ce
Ga						Ni				
Mg			Tl	Pb Sn Tl		Cd Ag				
Si				Mo W Nb Fe Mn			Mo Mo ₅ Si ₃			

Tableau 2

Mélange	Durée	Température	Produits obtenus
$5 \text{ MoSi}_2 + 2 \text{ MoO}_3$	24 h	400°C	$\text{MoSi}_2 \text{ MoO}_2 \text{ Mo}_4\text{O}_{11}$
		450°C	$\text{MoSi}_2 \text{ MoO}_2$
		490°C	$\text{MoSi}_2 \text{ MoO}_2$
		550°C	$\text{MoSi}_2 \text{ Mo}$
		620°C	$\text{MoSi}_2 \text{ Mo}$
		650°C	$\text{MoSi}_2 \text{ Mo}$

- | | |
|---|---|
| (1) E. FITZER | Plansee Proc 2 nd Seminar Reutte Tyrol
1955. |
| (2) a) B. ROQUES | Thèse Nancy 1965 |
| b) J. AUBRY, R. DUVAL,
B. ROQUES | C.R. Acad. Sci. Paris Série C
1966 262 996
1965 261 2665 |
| c) C. BUCKLE, R. DUVAL,
R. PICHOT, B. ROQUES | C.R. Acad. Sci. Paris Série C
1968 266 1149-51. |
| (3) H. WALLBAUM | Z. Metallk., 1941, 33, 378. |
| (4) S.A. SALTYKOV | Industrial laboratory, 1966, 32, 1,
27-31. |
| (5) E. FITZER | Communication personnelle. |
| (6) P.I. GLUSHKO, E.D. NECHIPORENKO | Fiz. Metal. Metalloved 1962, 13, 923-4. |
| (7) P.R. GAGE, R.W. BARTLETT | Trans. Met. Soc. AIME, 1965, 233, 832. |
| (8) A. MICHEL | Colloque international du C.N.R.S. n°157
Sur la préparation et les caractères gé-
néraux des composés semi-métalliques.
p. 13. |
| (9) R. WANDJI, B. ROQUES | Publication en cours. |
| (10) L.V. BIRYUKOVA, Yu G. SAKSONOV | Russian journal of Inorganic Chemistry
1962, 7, 217-19. |
| (11) a) P. EHRLICH | Z. Anorg.Allg.Chem 1941, 247, 53. |
| b) H. HAHN, P. NESS | Z. Anorg. Allg. Chem. 1959, 302, 17. |
| c) H. NOWOTNY | Monatsh Chem. 1958, 90, 15-17. |
| d) P. BERNUSSET | Revue de Chimie Minérale, 1966, 3, 1, 136. |
| e) S. ANDERSSON | Acta Chem. Scand. 1957, 11, 10, 1641-57. |
| (12) H. SCHÄFER, H. BRUDERREK,
B. KÖRCHER | Z. Anorg. Allg. Chem. 1967, 352, 122-37. |
| (13) O. KUBASCHEWSKI | Angew. Chem. 1960, 718, 72, 256-7. |
| (14) H. SCHÄFER, K.D. DOHMANN | Z. Anorg. Allg. Chem. 1959, 299, 197. |
| (15) H. SCHÄFER | J. Less-common Metals 1964, 6, 3, 239-43. |
| (16) H. NOWOTNY | Monatsh Chem, 1958, 90, 15-17. |

- | | |
|---|---|
| (17) J. NICKL, M. DUCK, J. PIERITZ | Angew. Chem. 1966, 78, 17, 822. |
| (18) H. SCHOLZ | Philips Technische Rundschau
1967, 28, 7, 220-23. |
| (19) J.B. BERKOWITZ-MATTUCK, P.E. BLACKBURN,
E.J. FELTEN | Trans. Met. Soc. AIME, 1965,
233, 6, 1093-9. |
| (20) J.H. WESTBROOK, D.L. WOOD | J. Nucl. Mater, 1964, 12, 2,
208-15. |
| (21) R.W. BARTLETT, J.W. Mc CAMONT, P.R. GAGE | J. Amer. Ceram. Soc. 1965, 48,
11, 551-58. |
| (22) AU SLYBOLT, J.H. WESTBROOK | - 5 th Plansee Seminar 1964 Reutte
Tyrol. |
| (23) R.W. BARTLETT | - Acta Met. 1964, 12, 449-60. |
| (24) A. P. MECHPORENKO | Fiz. Metal. Metalloved. 1965,
20, 4, 531-34. |
| (25) B.E. DEAL | J. Electrochem. Soc.
1963, 110, 6, 527-33
12, 1292-3. |
| (26) H.C. EVITTS | J. Electrochem. Soc.
1964, 111, 6, 688-90. |
| (27) O. GLEMSER, A. MULLER | Z. Anorg. All. Chem. 1962, 316, 168. |
| (28) J.B. BERKOWITZ-MATTUCK | Bull. Soc. Fr. Ceram.
1967, 77, 91-8. |
| (29) A. MERZ, K. MULLER | Abhandl Deut Akad Wiss Berlin
1962, 1, 417-22. |
| (30) O. RUBISCH | Berichte Deut Keram Ger
1964, 41, 2, 120-7. |
| (31) Z. BAN, R.E. OGILVIE | Trans. Met. Soc. AIME
1966, 236, 12, 1738-42. |
| (32) J.B. BERKOWITZ-MATTUCK, R.R. DILS | J. Electrochem. Soc.
1965, 112, 6, 583-9. |
| (33) C.D. WIRKUS, D.R. WILDER | J. Amer. Ceram Soc. 1966, 4,
173-76. |
| (34) V.E. IVANOV | Fiz. Metal Metalloved 1964,
17, 1, 142-4. |
| (35) G. TODD, E. PARRY | Nature, 1964, 203, 4, 167-9. |
| (36) F.J. NORTON | Nature, 1961, 191, 701. |

- (37) R.W. BARTLETT, P.R. GAGE
Trans. Met. Soc. AIME, 1965,
233, 5, 968-74.
- (38) C. WAGNER
J. Appl. Phys. 1958, 29, 9,
1295-97.
- (39) J.W. Mac BAIN, A.M. BAKR
J. Amer. Chem. Soc. 1926,
48, 693.
- (40) F.M. ERNSBERGER
Rev. Sci. Instr. 1953, 24,
998.

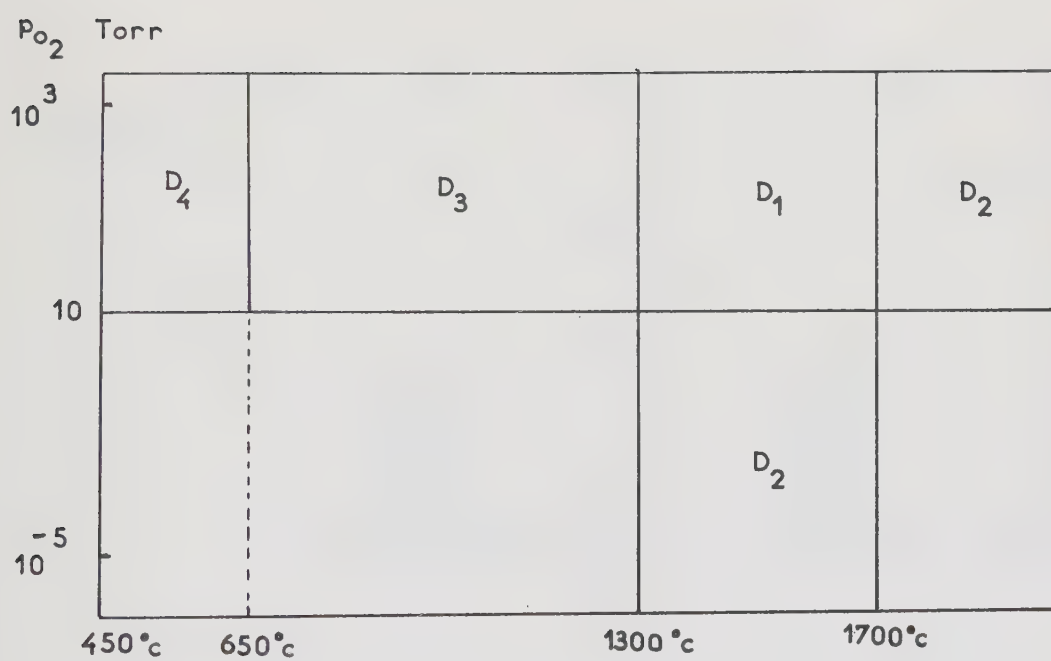


Figure 1

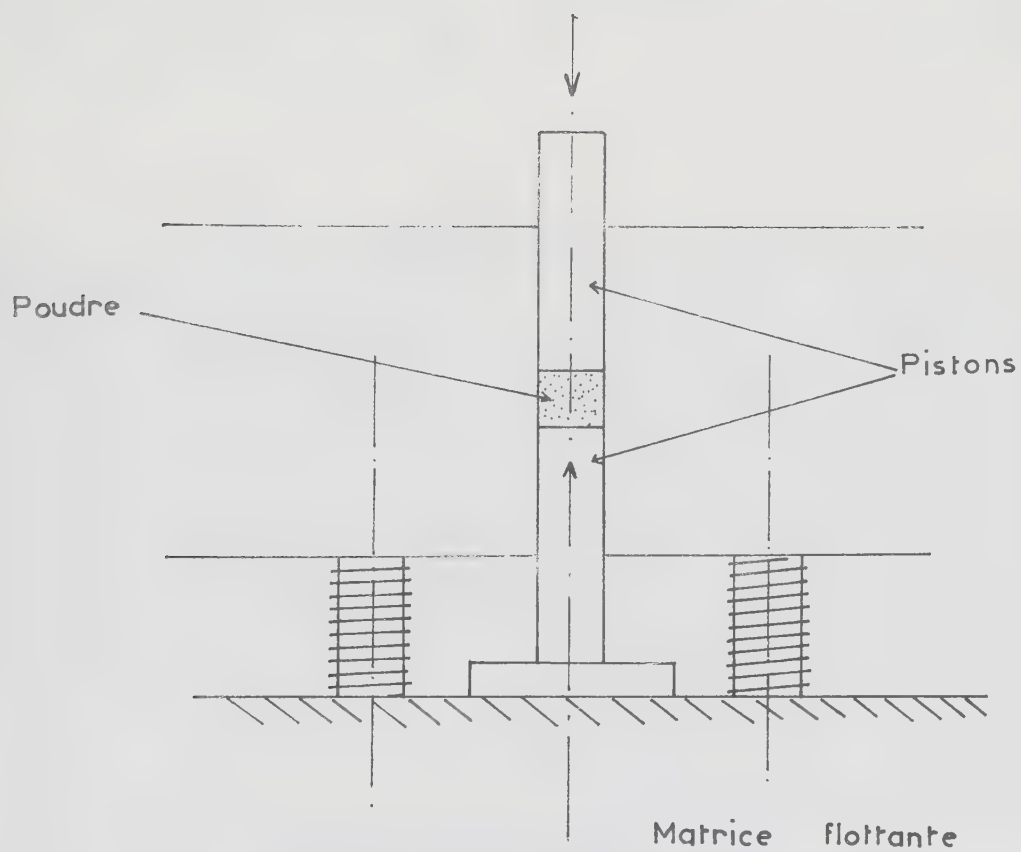
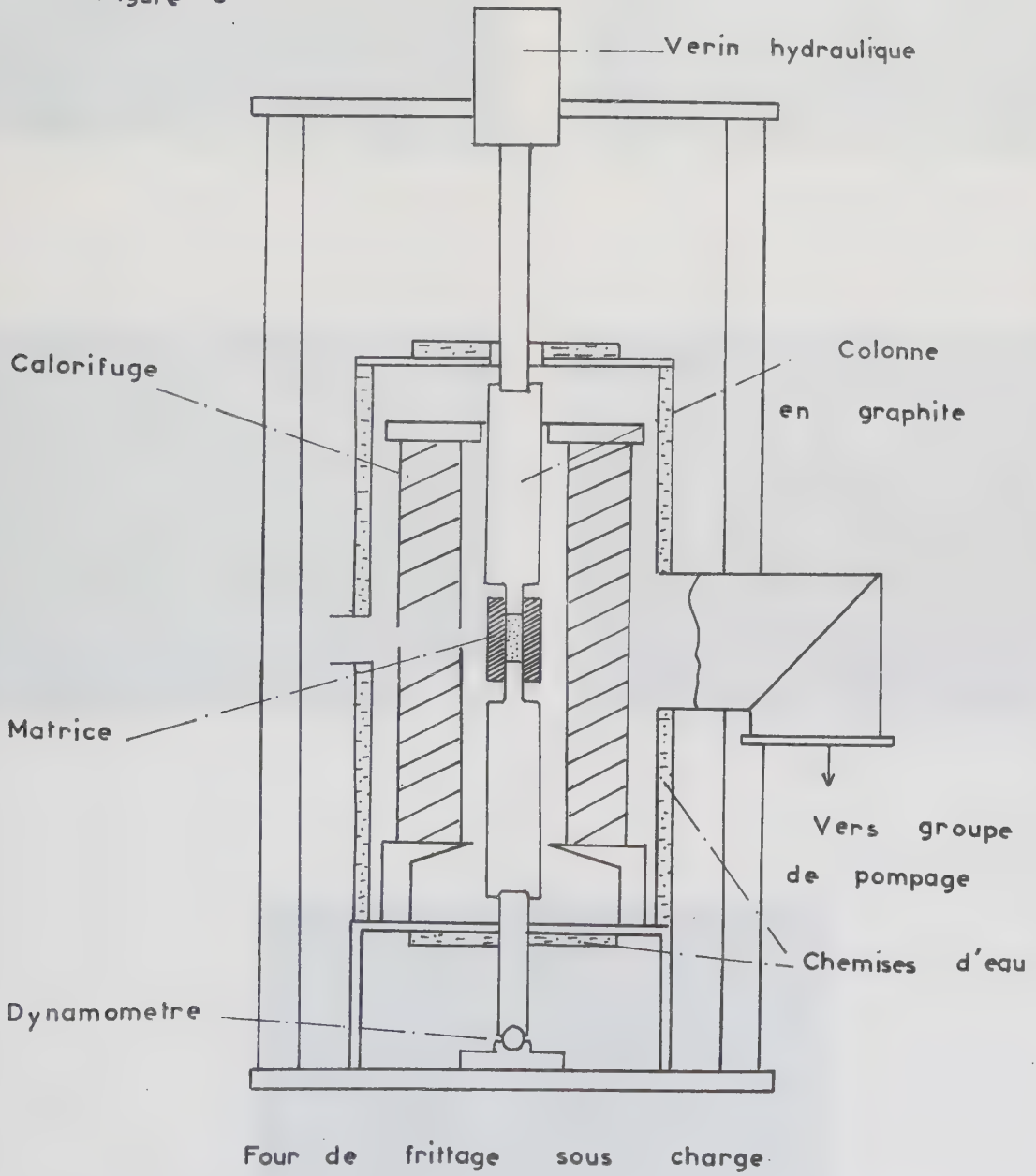


Figure 2

Figure 3



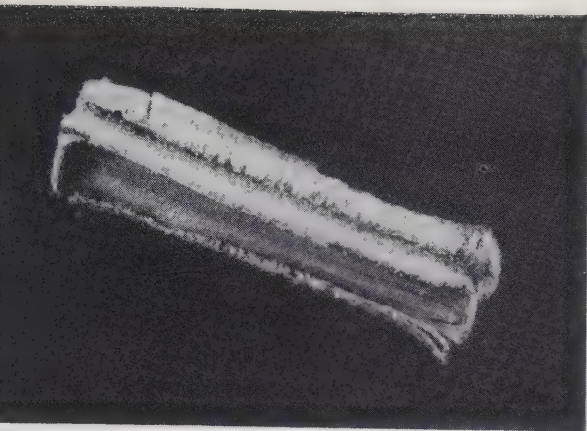


Figure 4

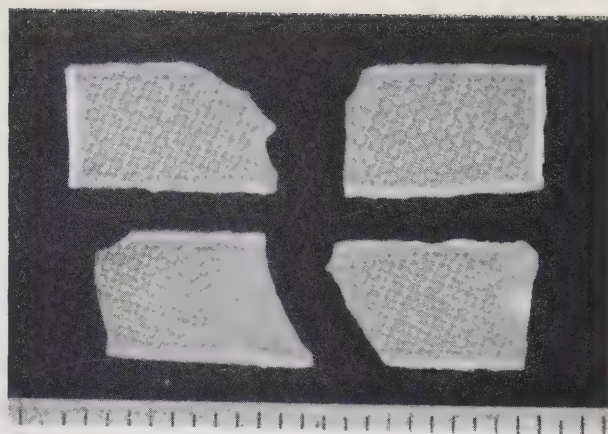


Figure 5

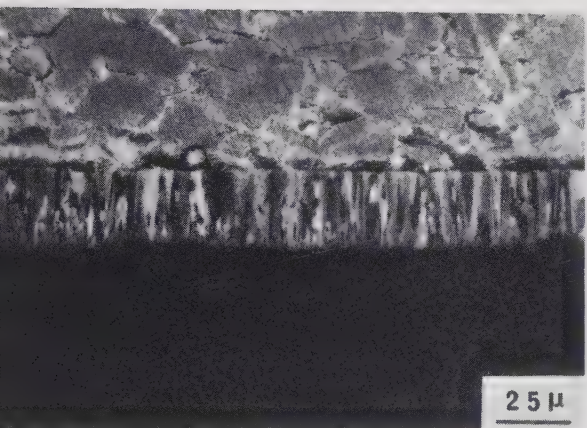


Figure 6

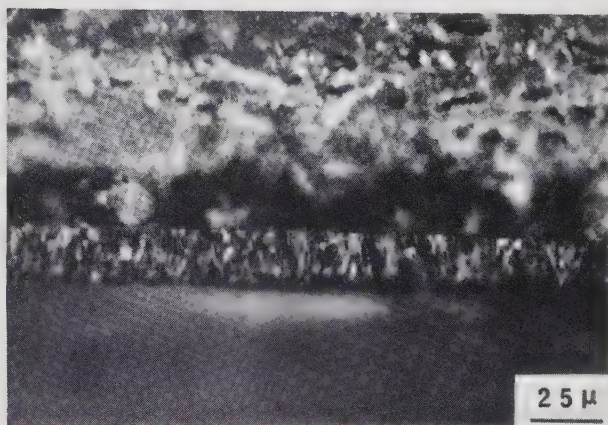


Figure 7

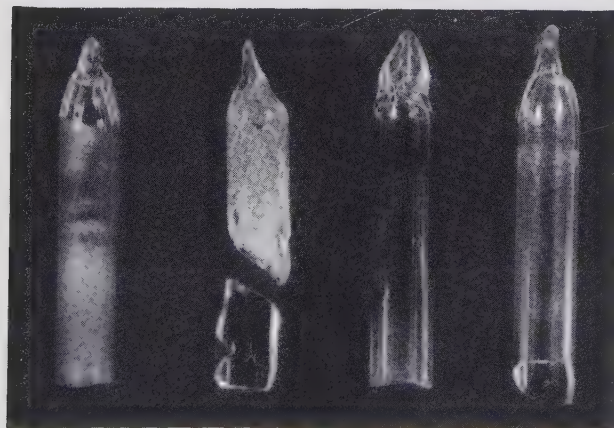


Figure 8

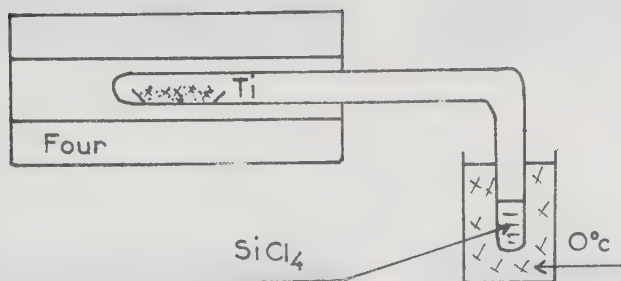


Figure 9

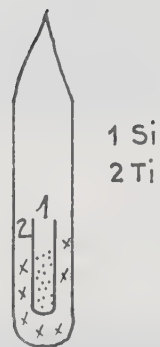


Figure 10

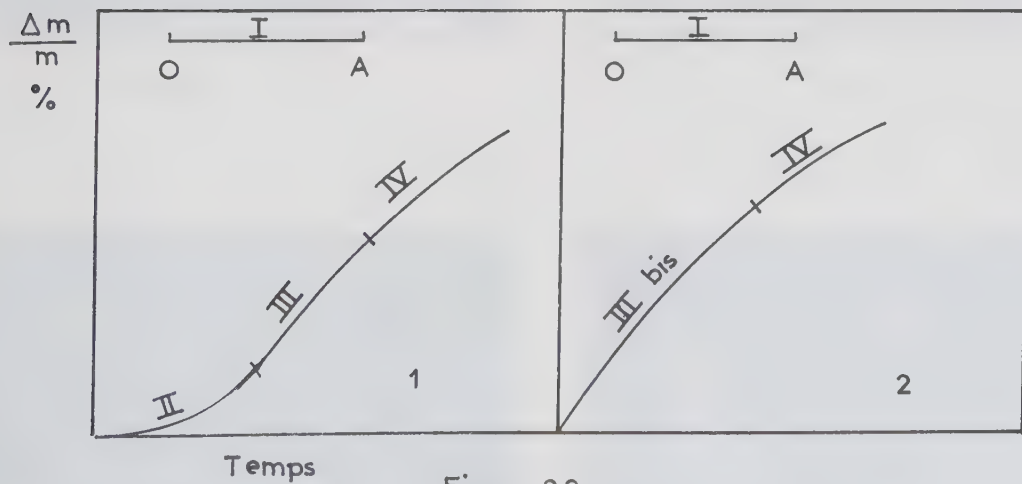


Figure 20

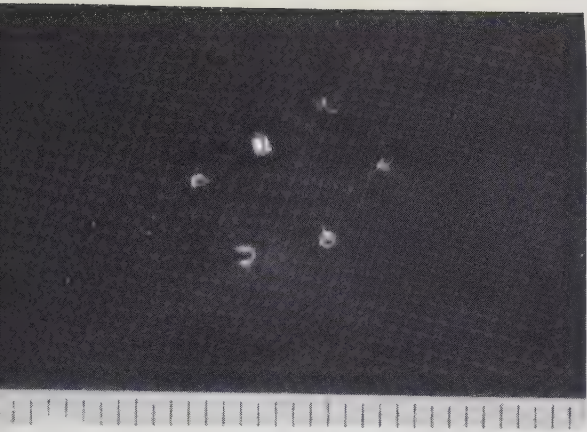


Figure 11

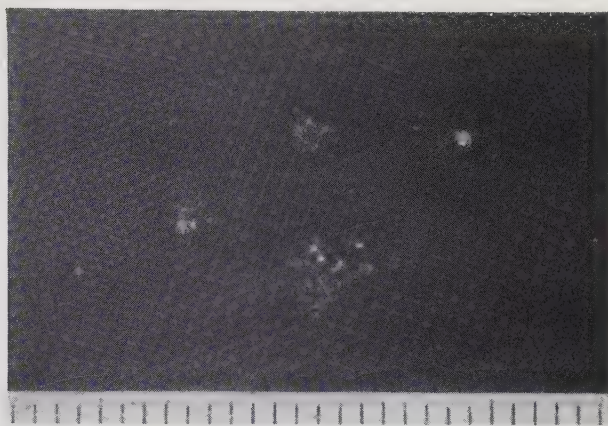


Figure 12

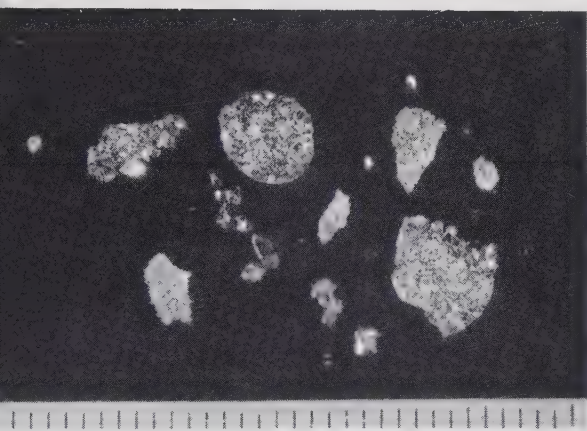


Figure 13

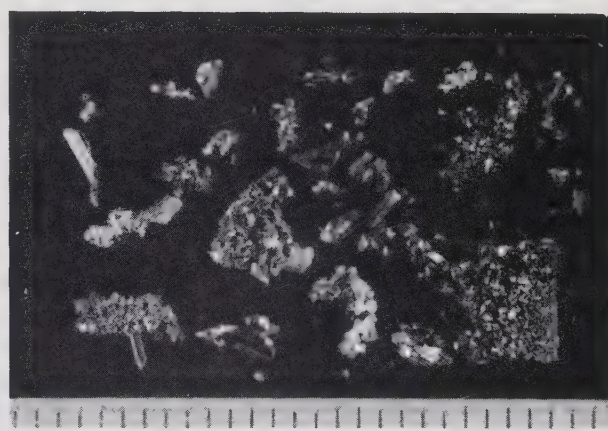


Figure 14

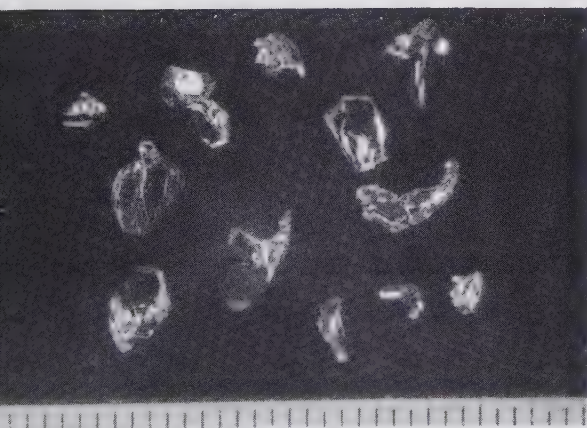
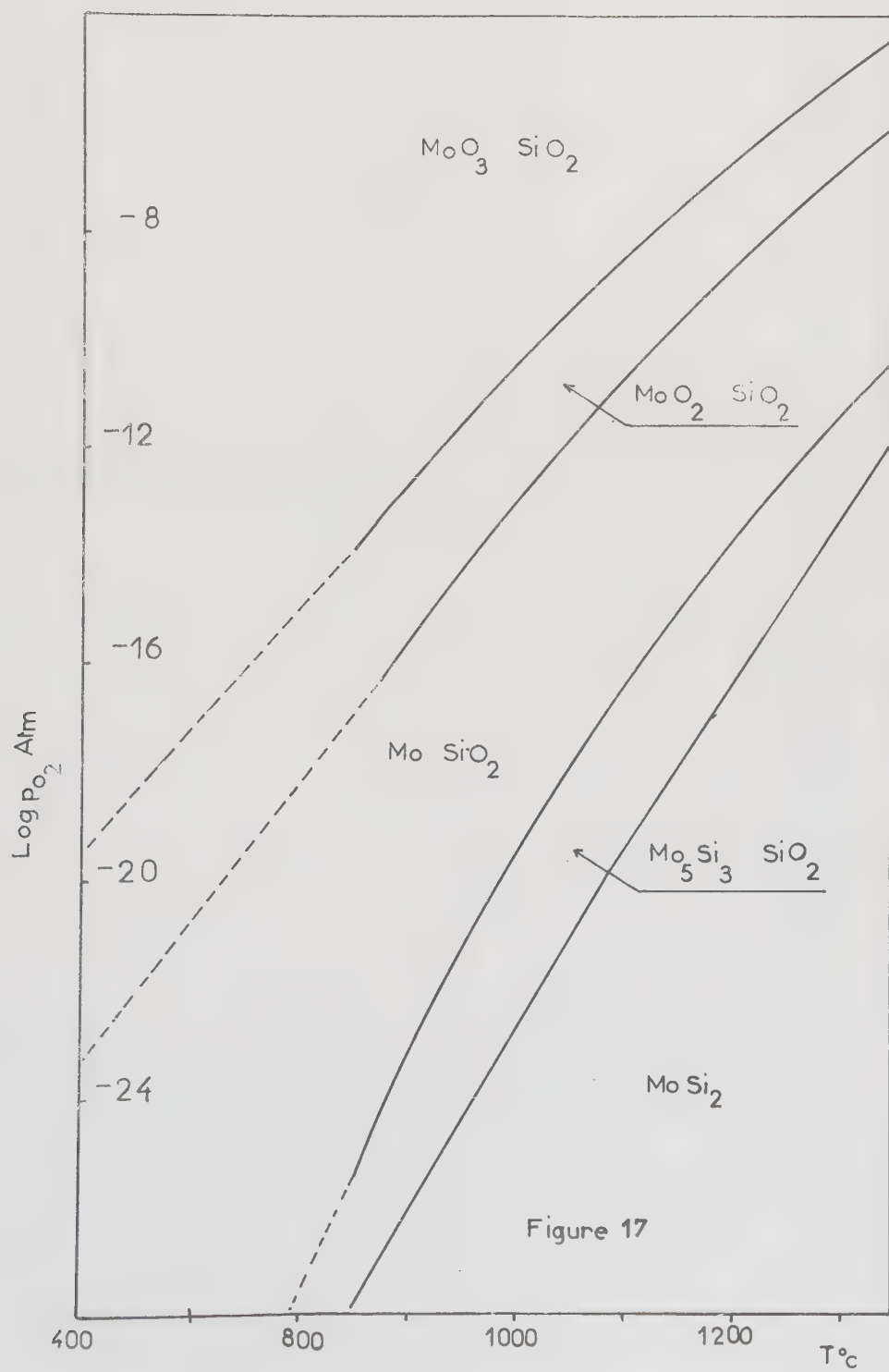
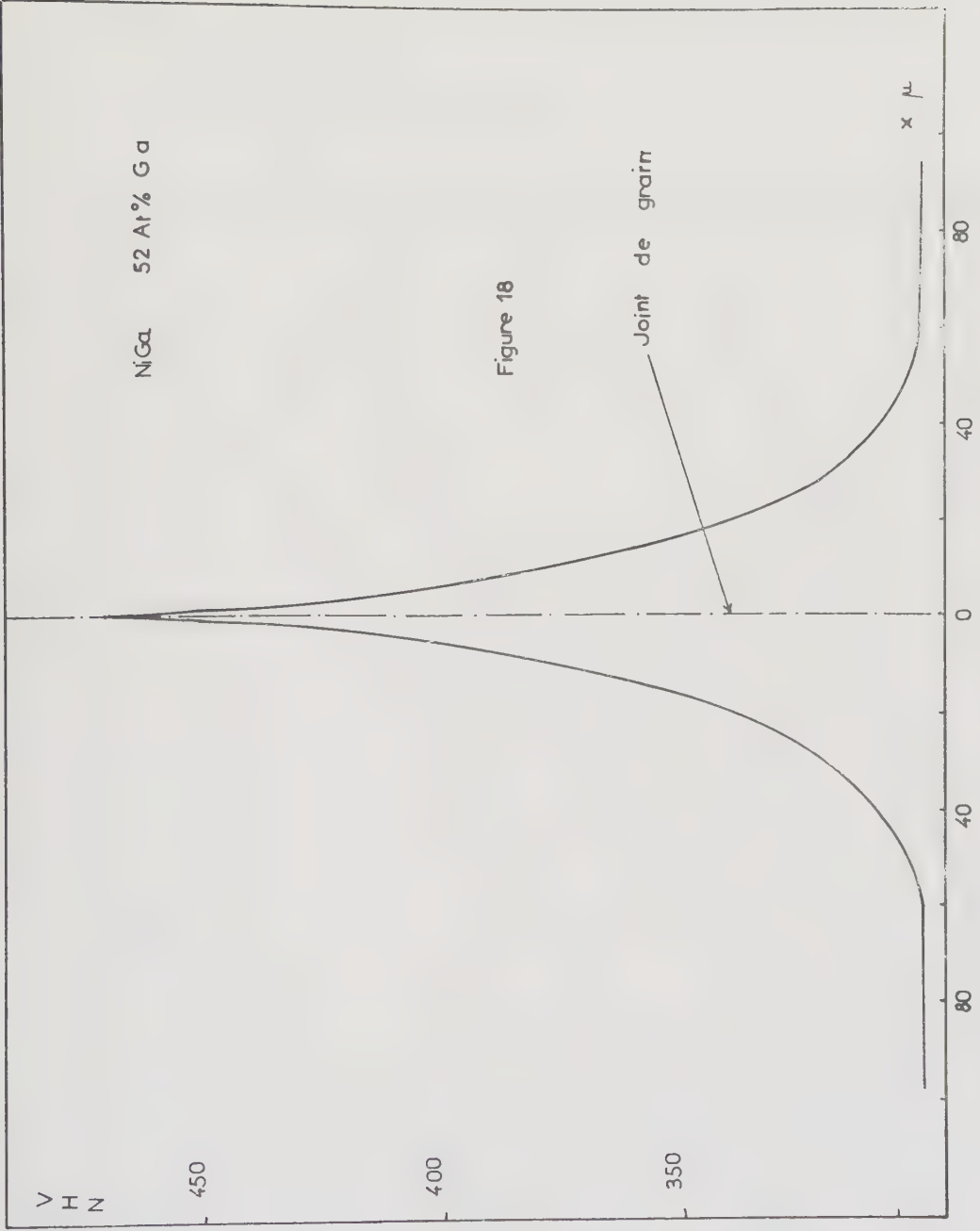


Figure 15



Figure 16





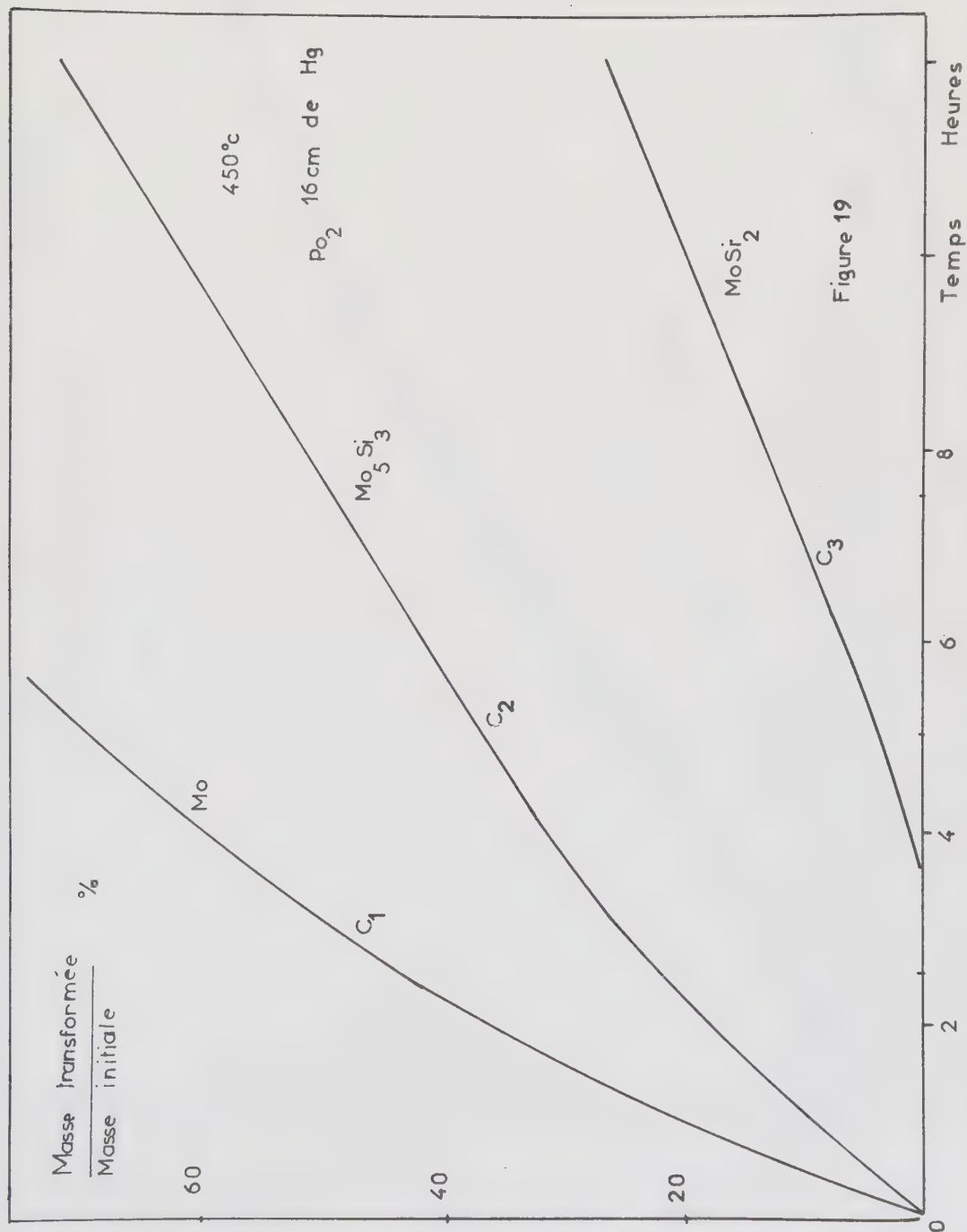
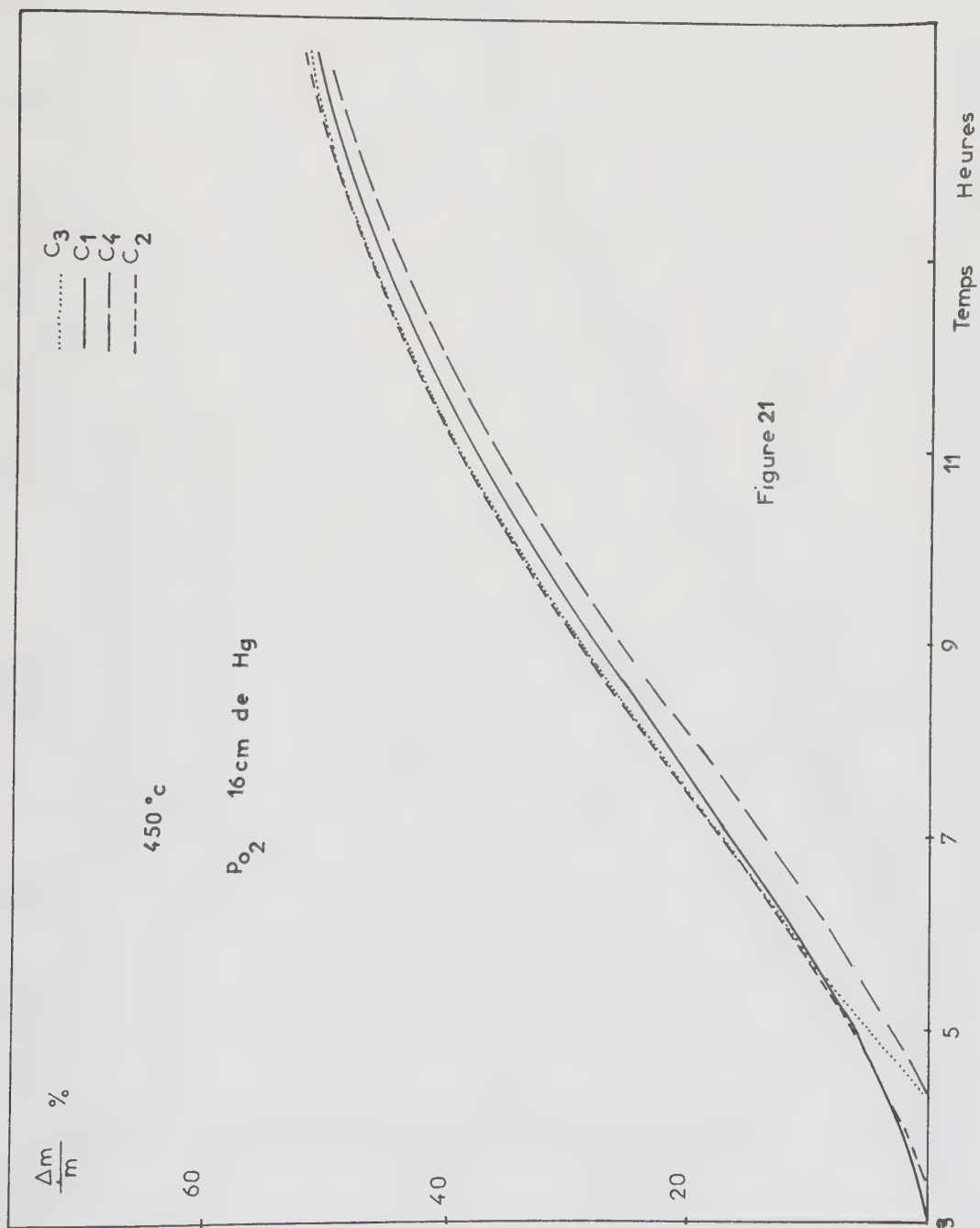


Figure 19



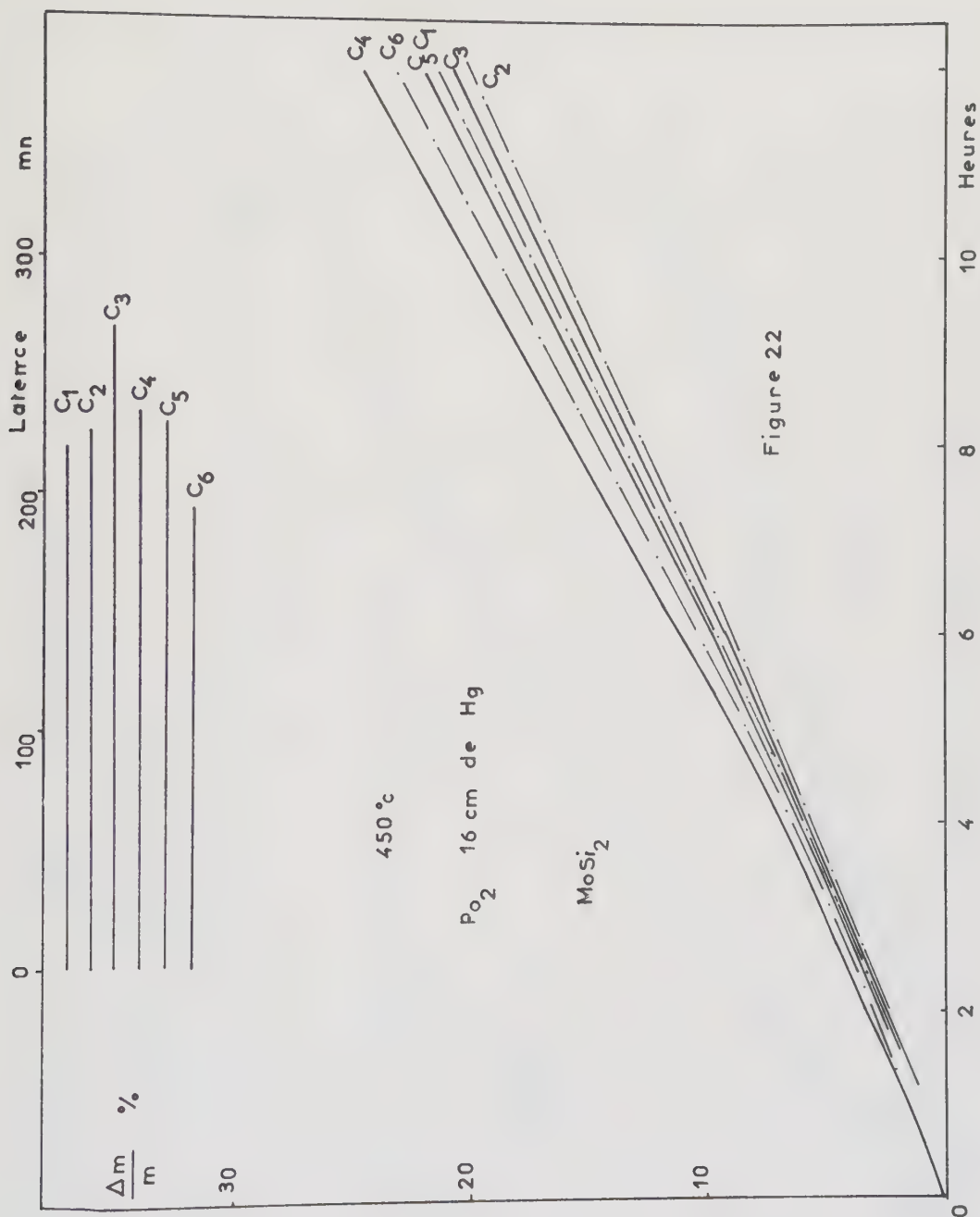
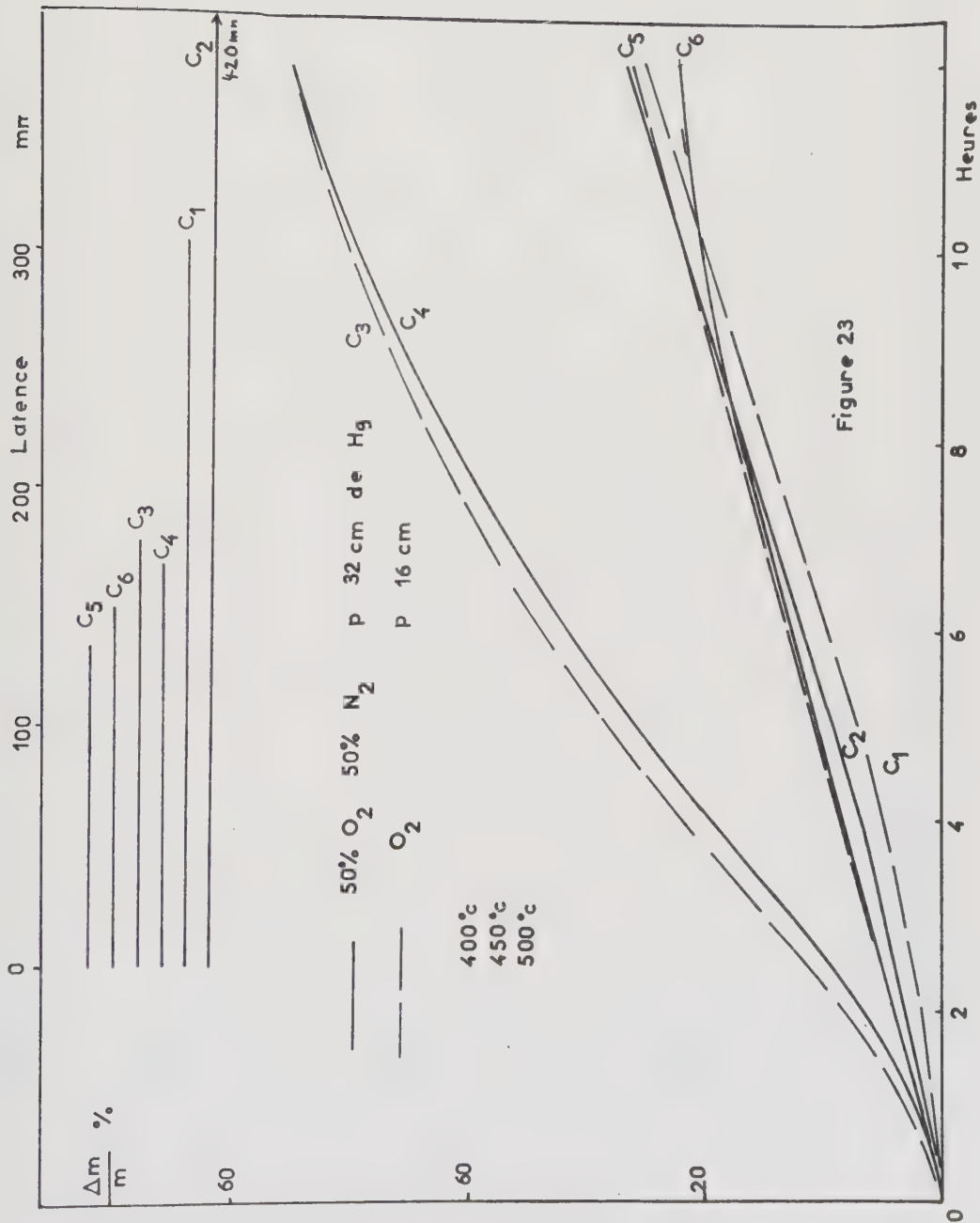


Figure 22



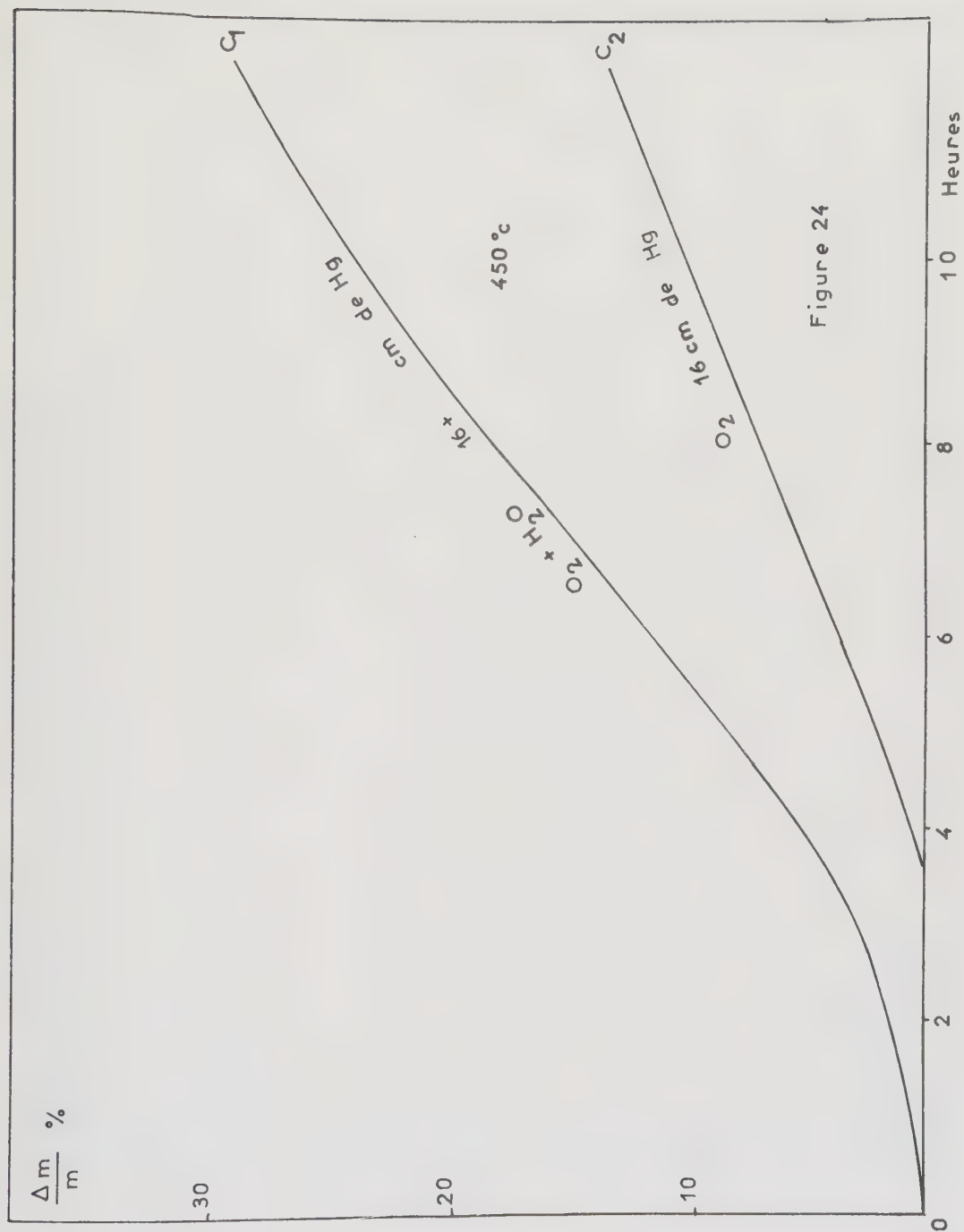


Figure 24

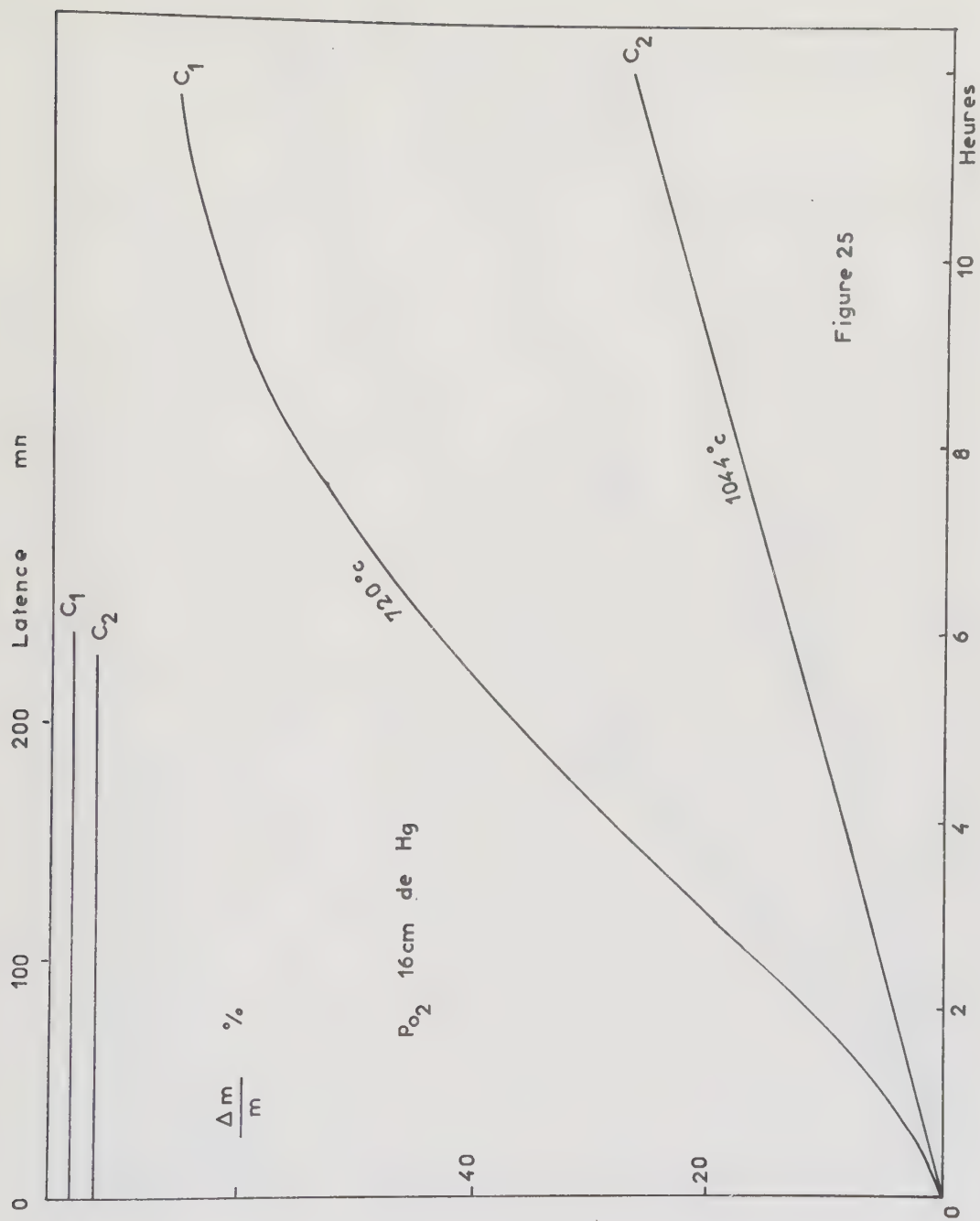
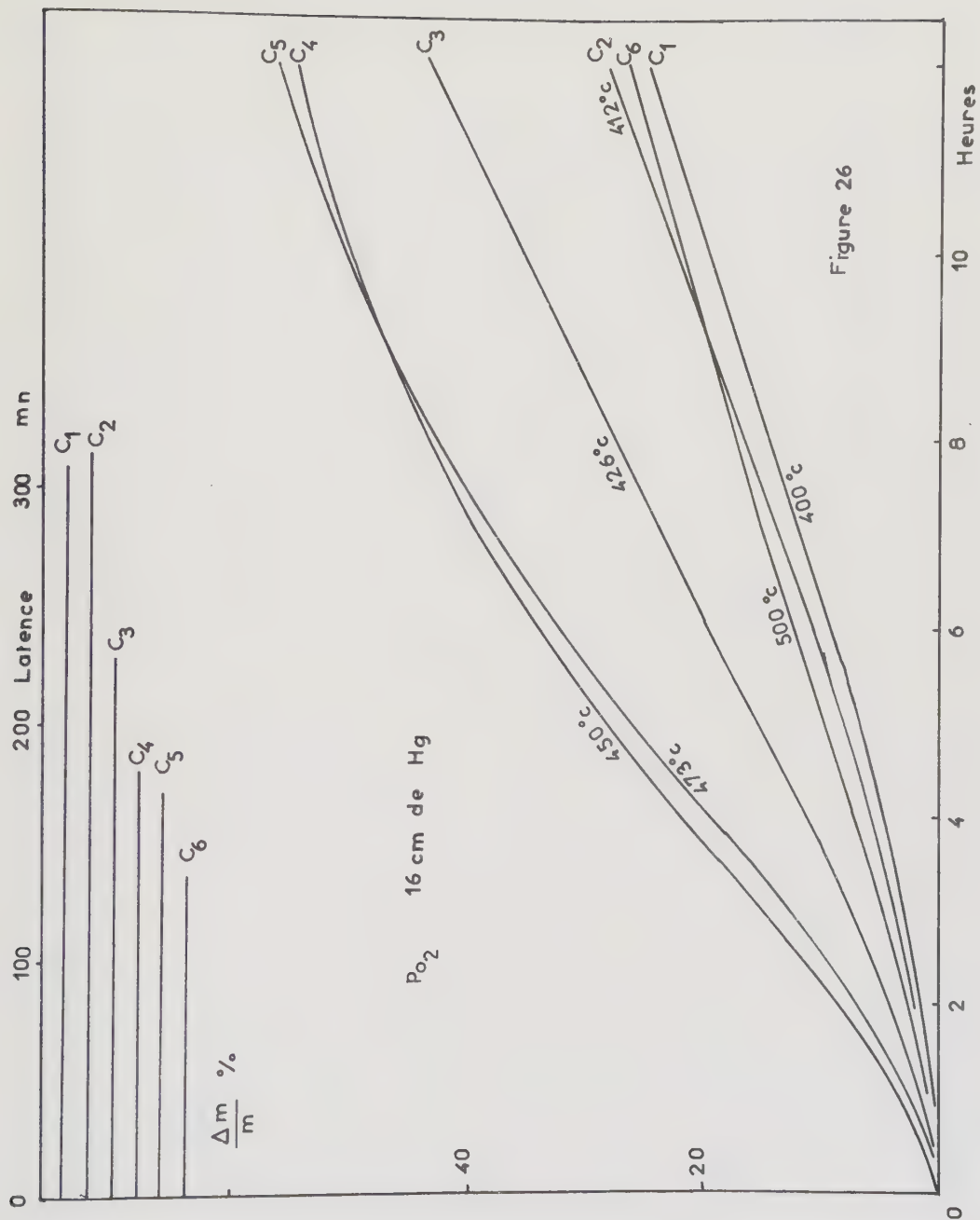
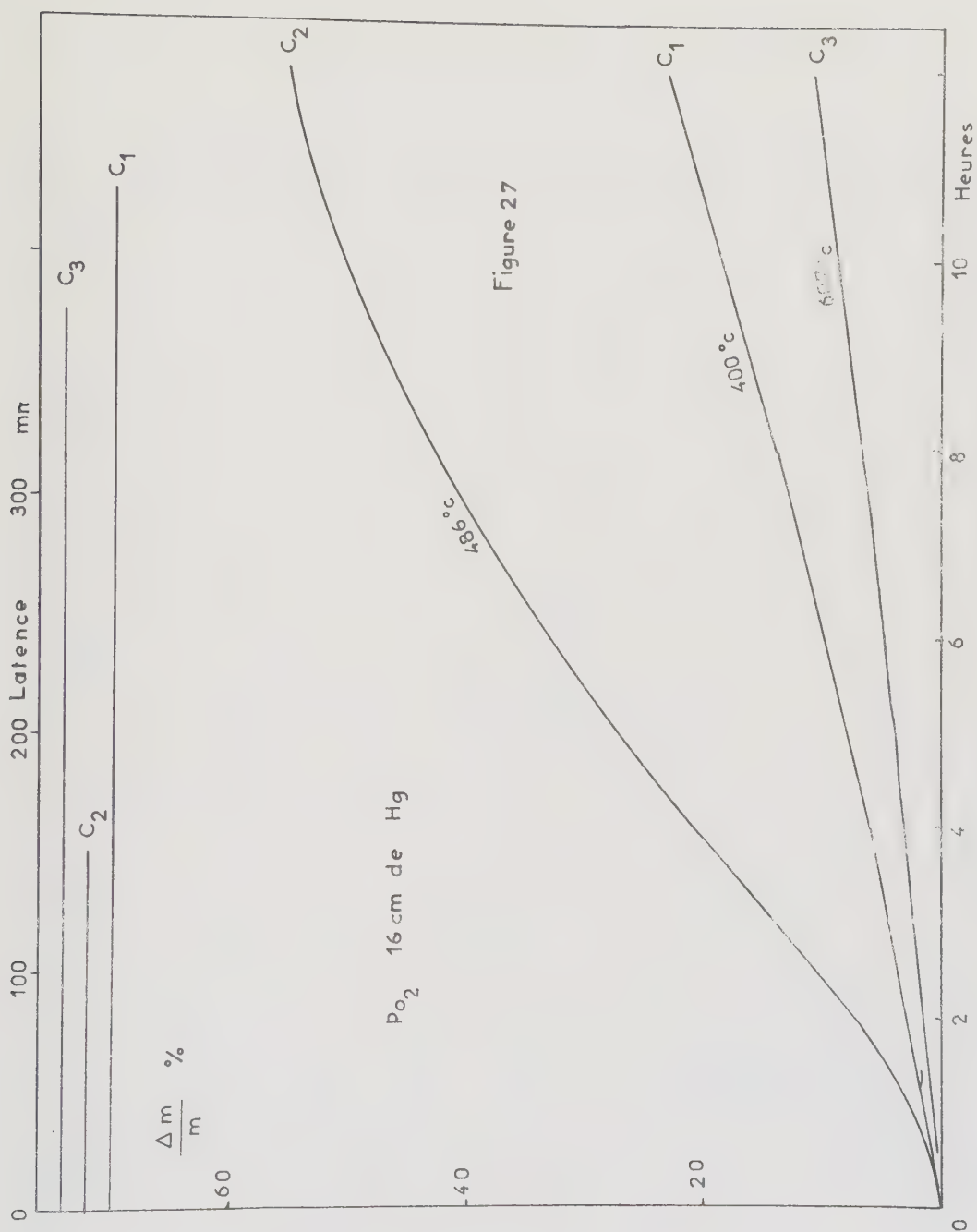
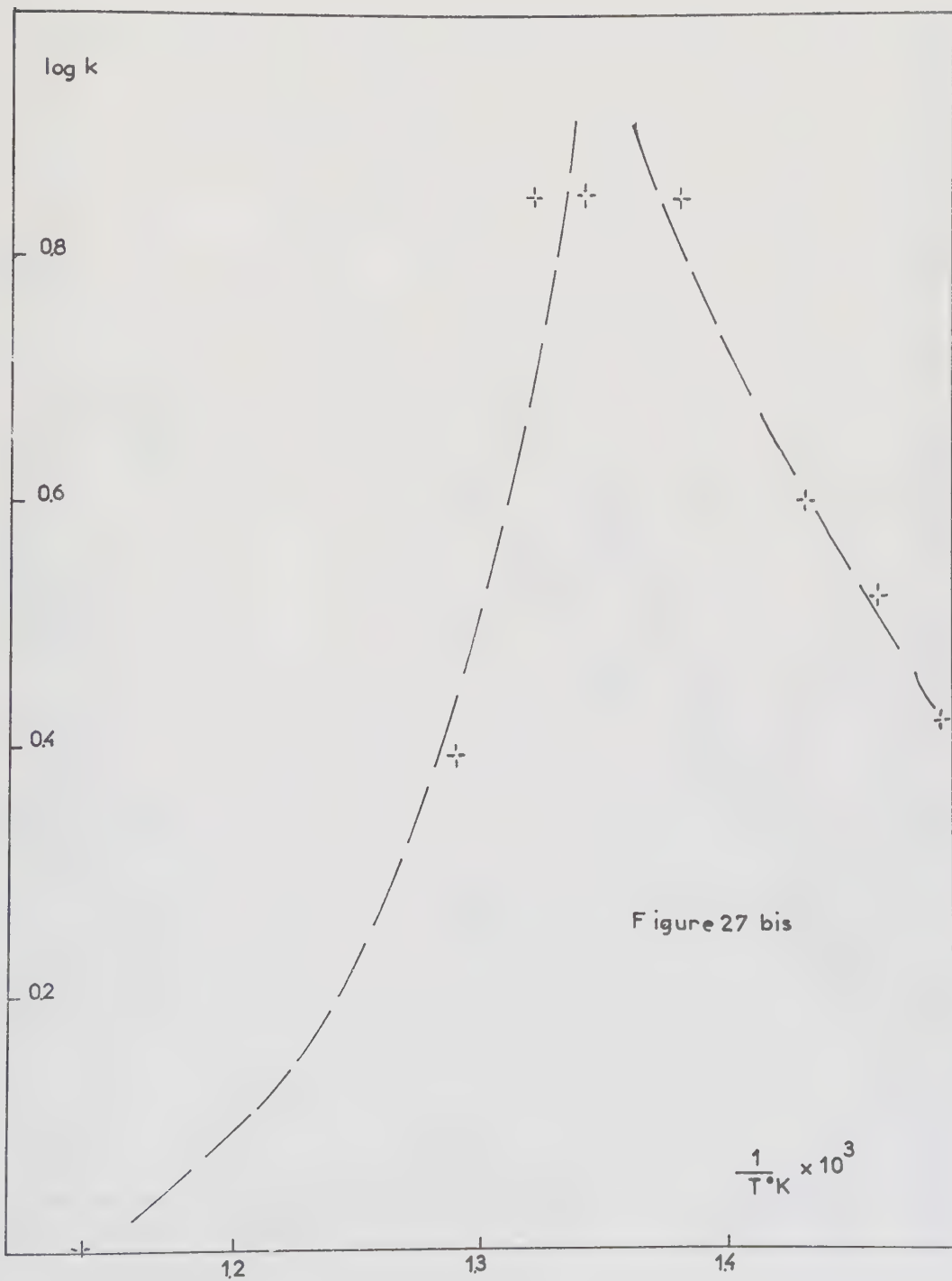
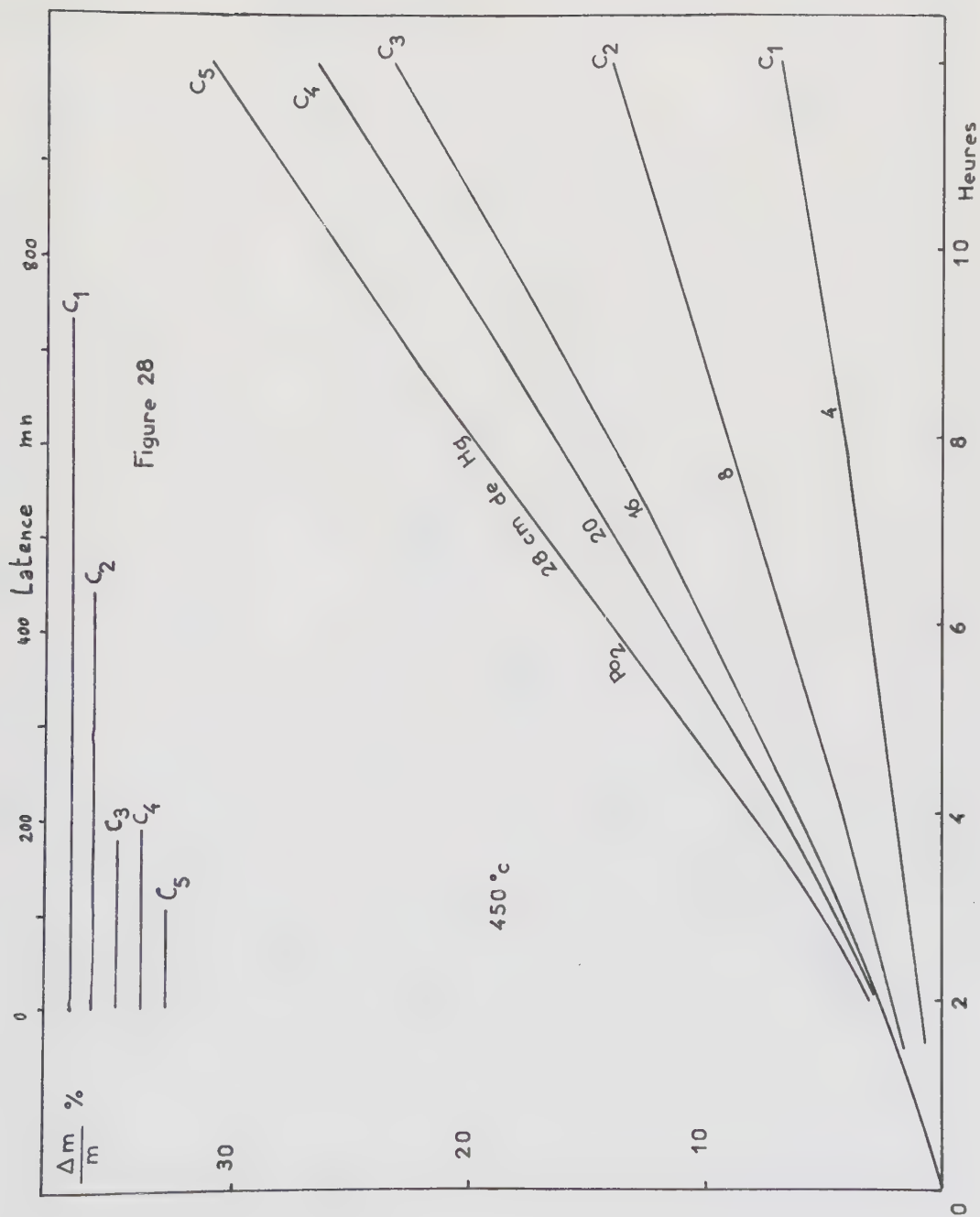


Figure 25









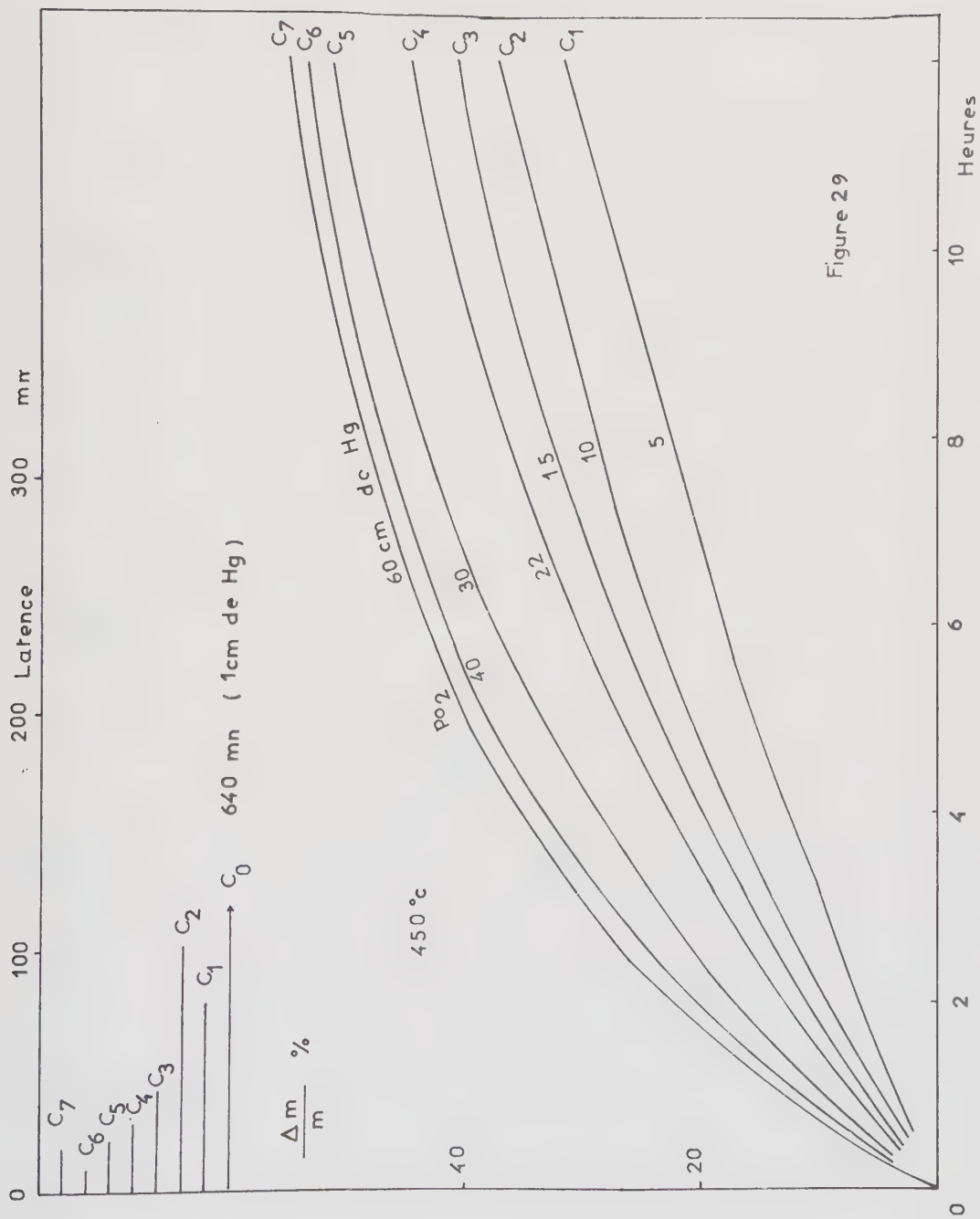
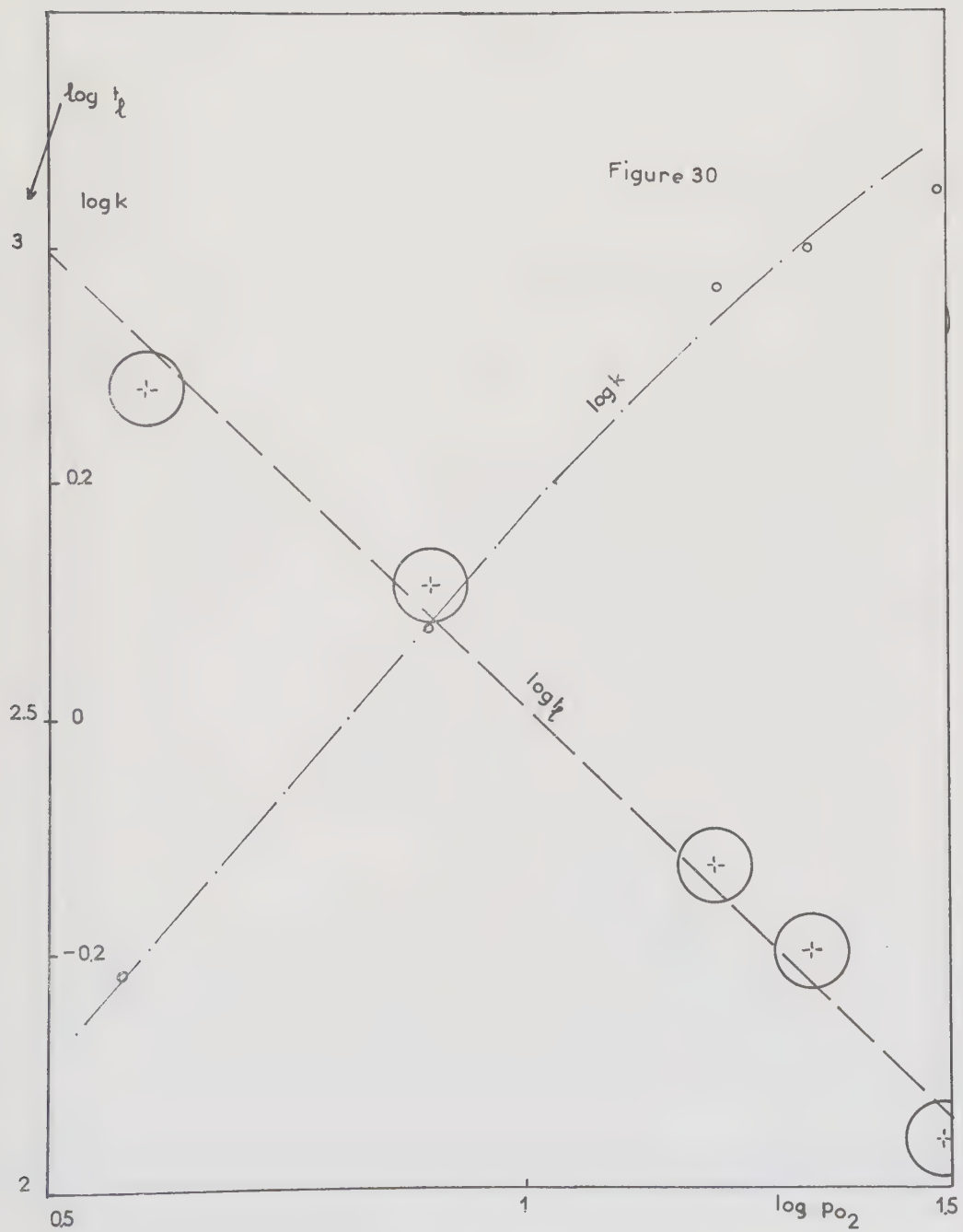
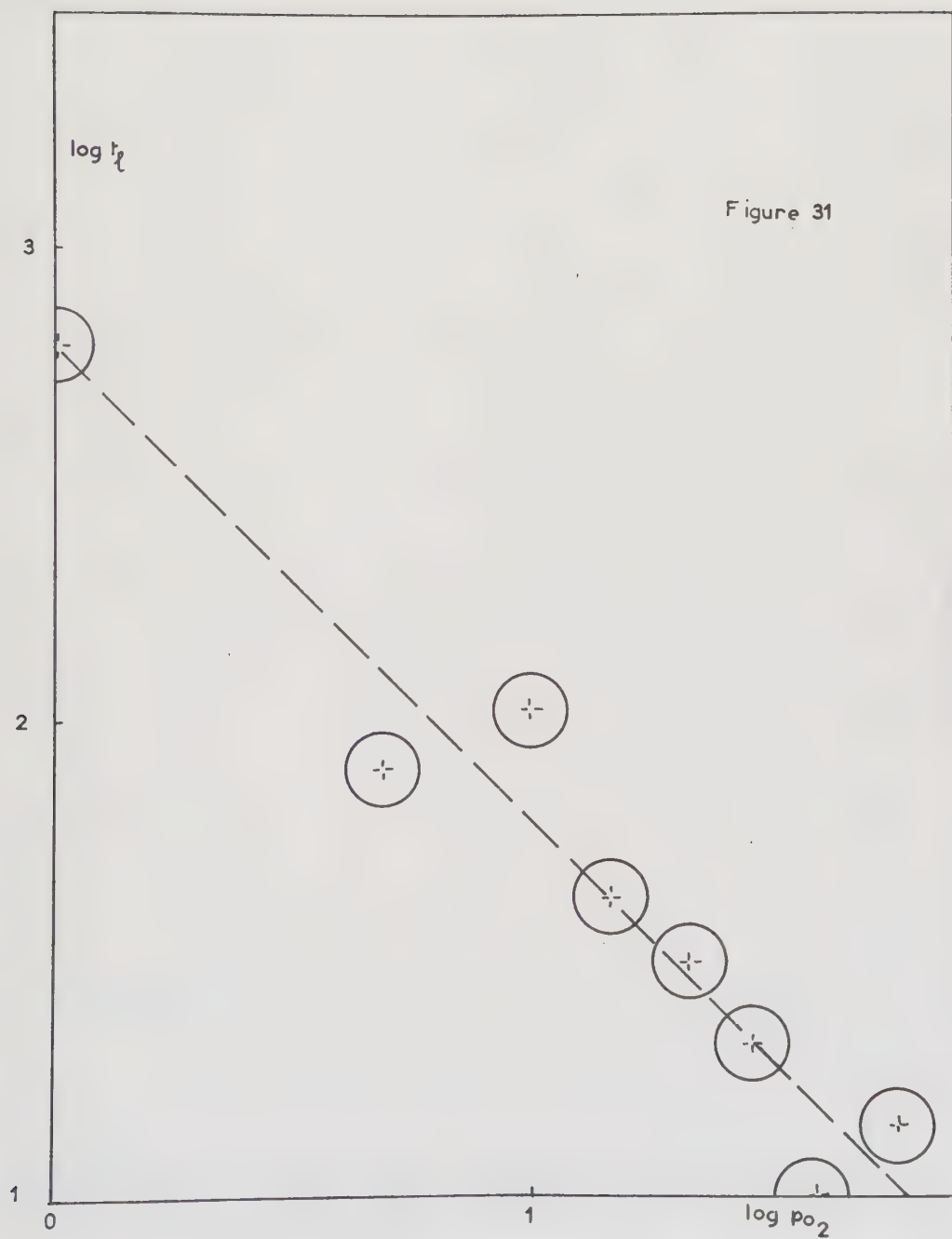


Figure 29





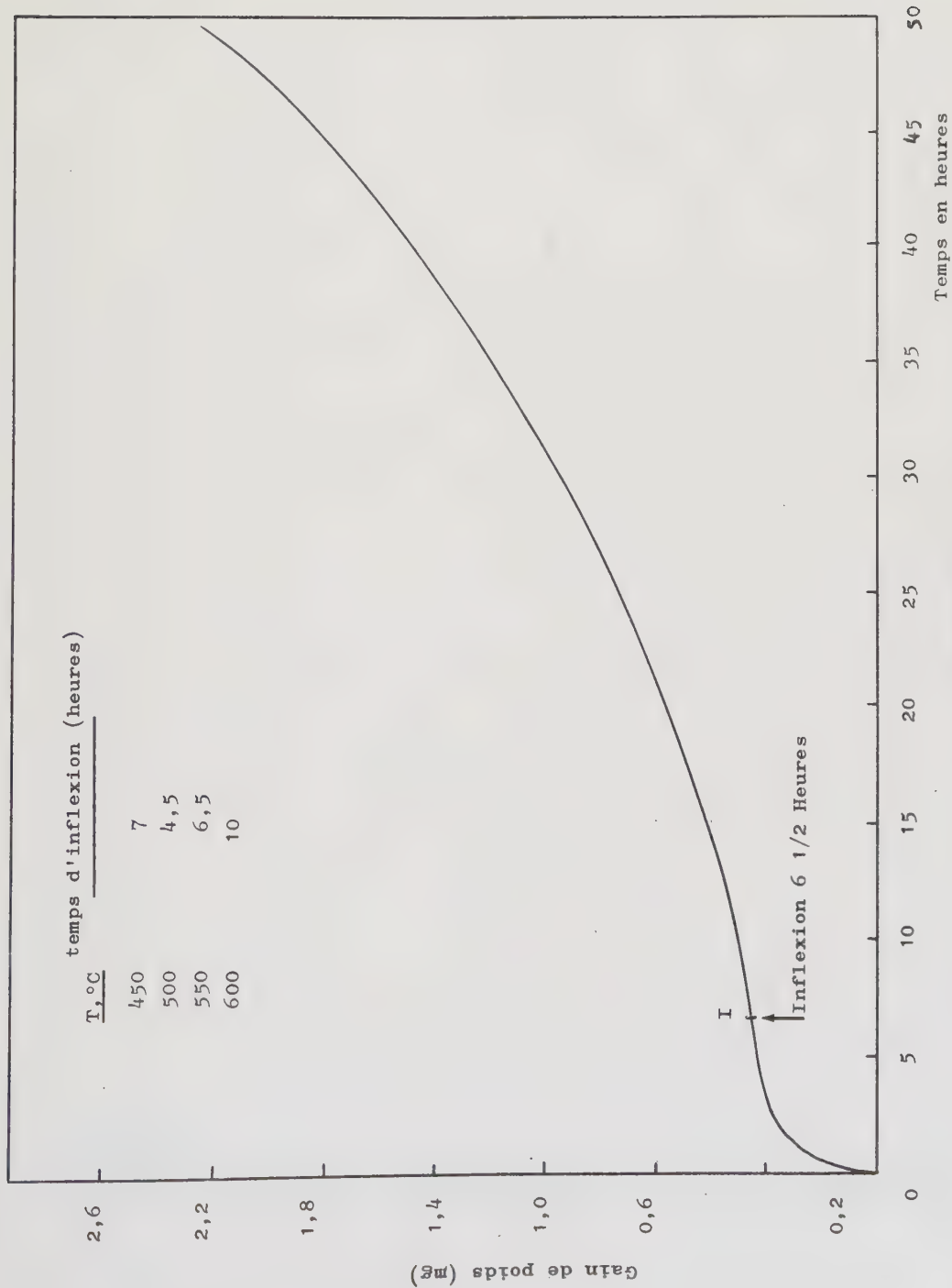
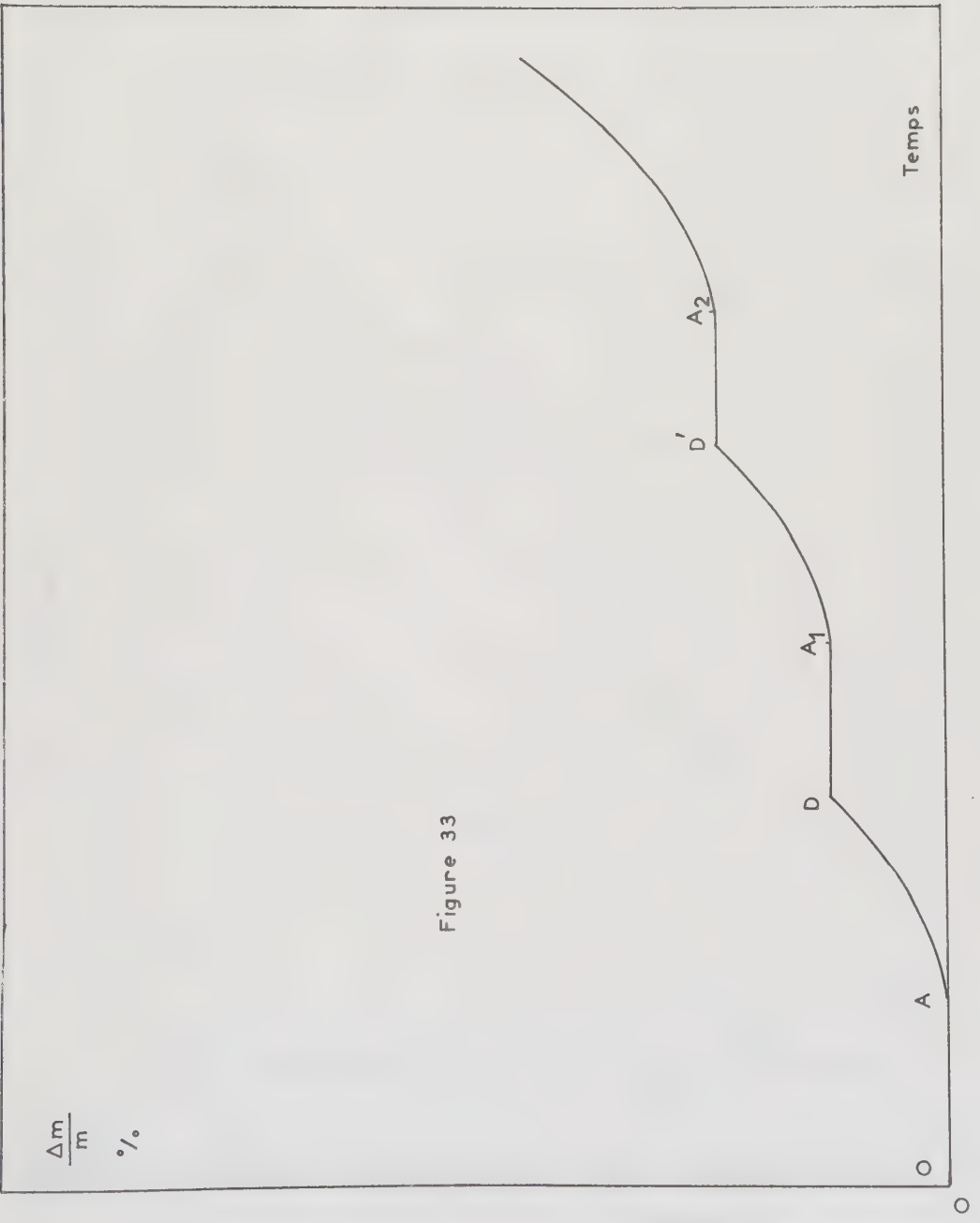


Figure 32 d'après (28)



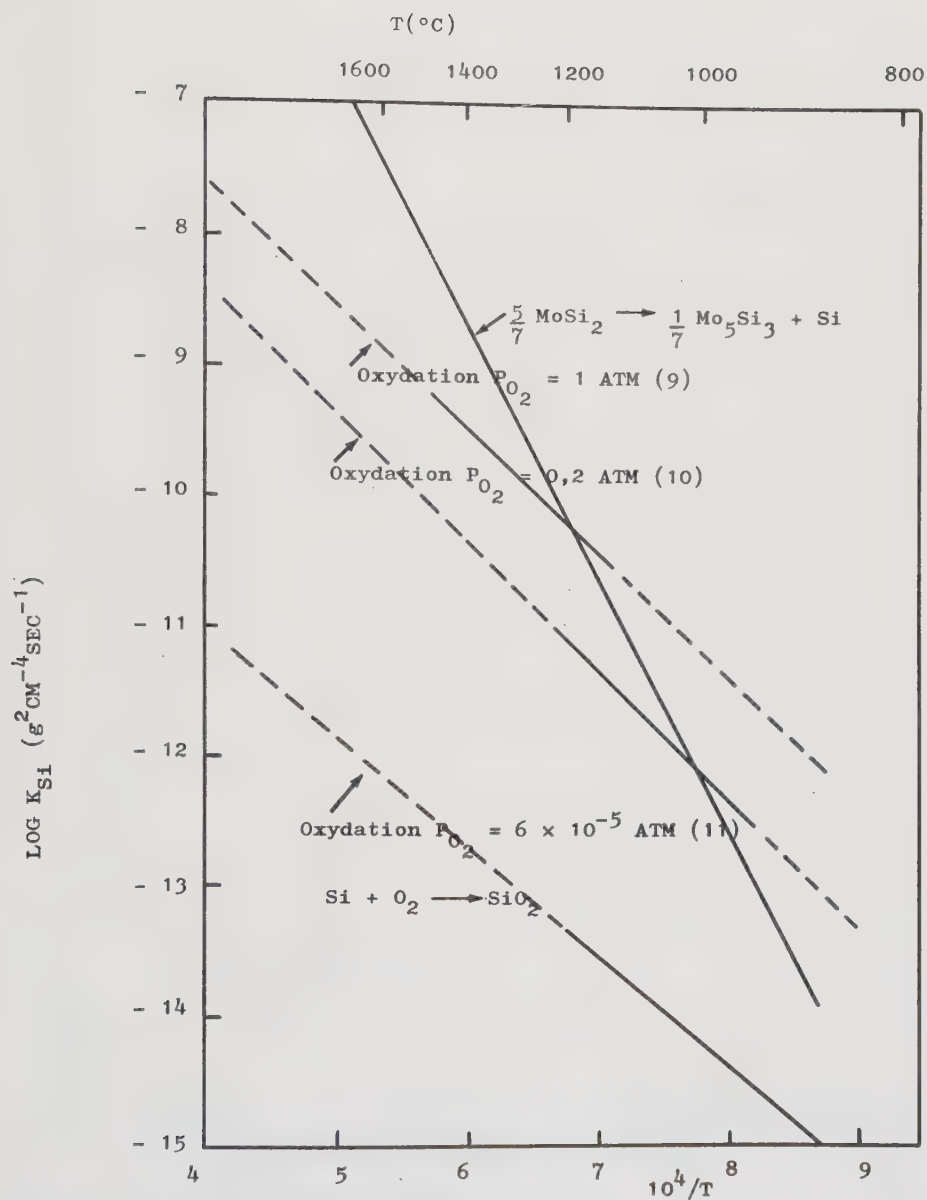


Figure 34 : Constantes paraboliques relatives à l'évaporation du silicium du substrat et à l'oxydation du silicium sous différentes pressions d'oxygène.

d'après (37)

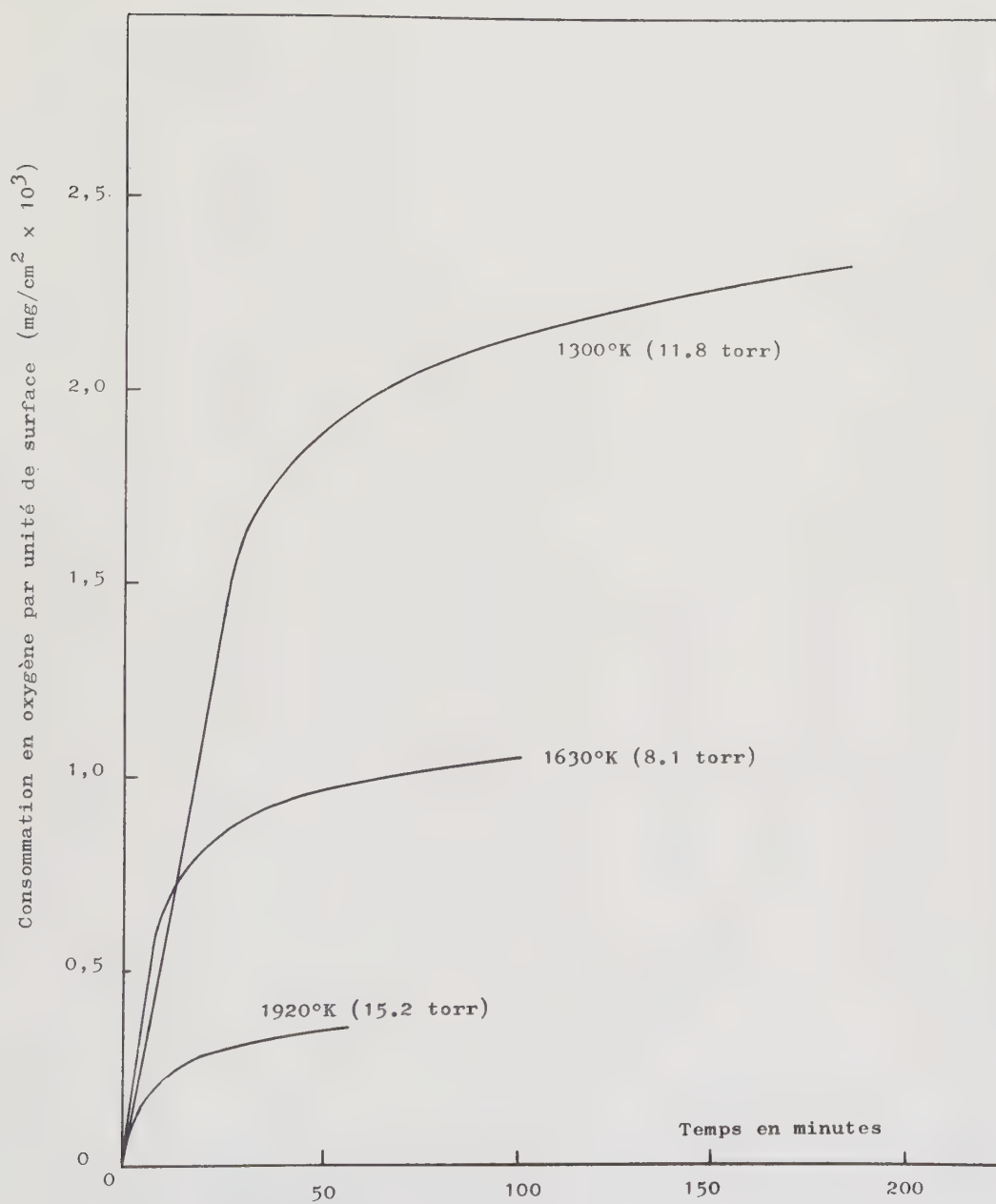


Figure 35 : Consommation en oxygène

- a Mo_3Si
- b Mo_5Si_3
- c MoSi_2

D'après (32)

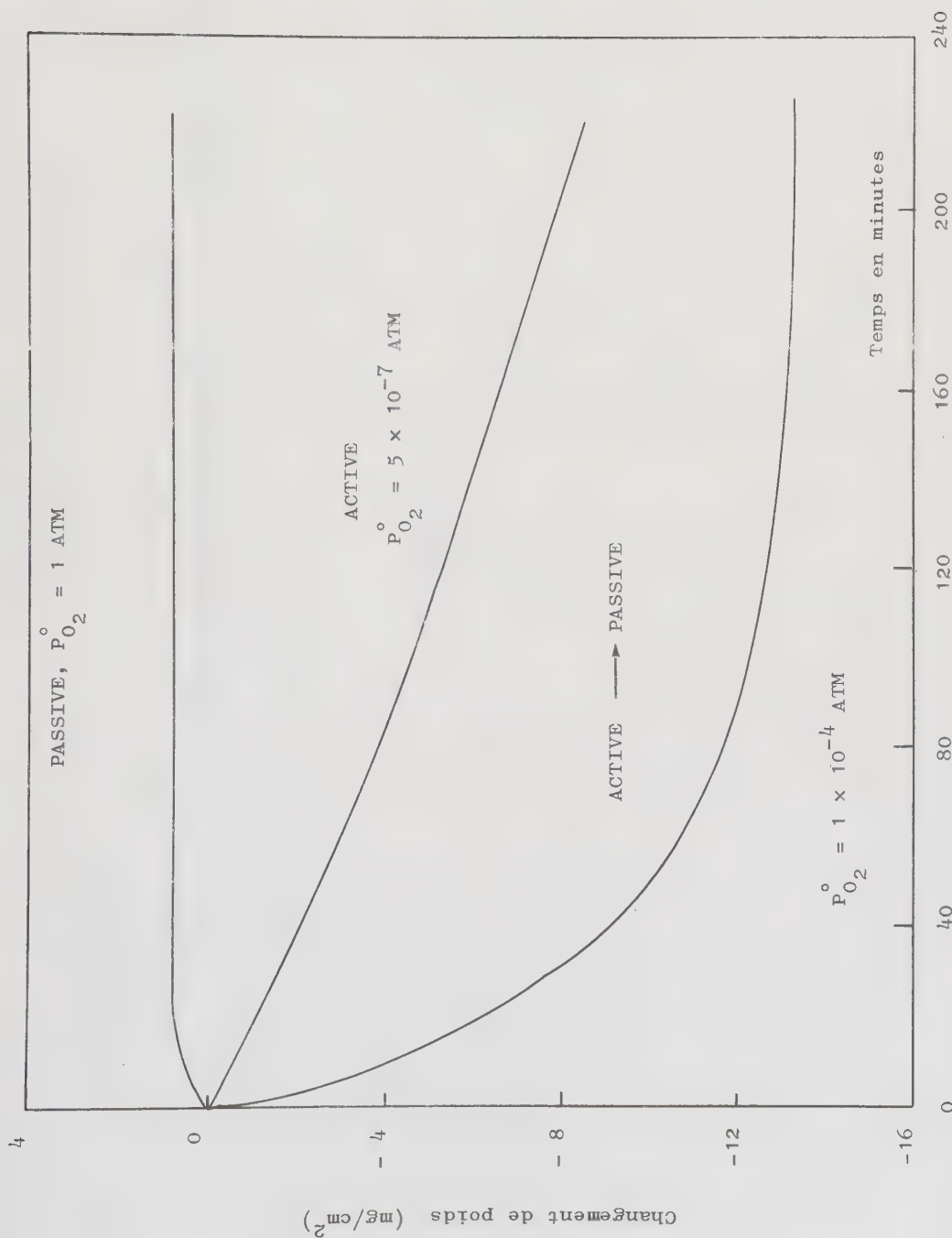


Figure 36 : Oxydation de MoSi_2 à 1500°C montrant les 3 types de comportement. d'après (37)

Légende de la Figure 37

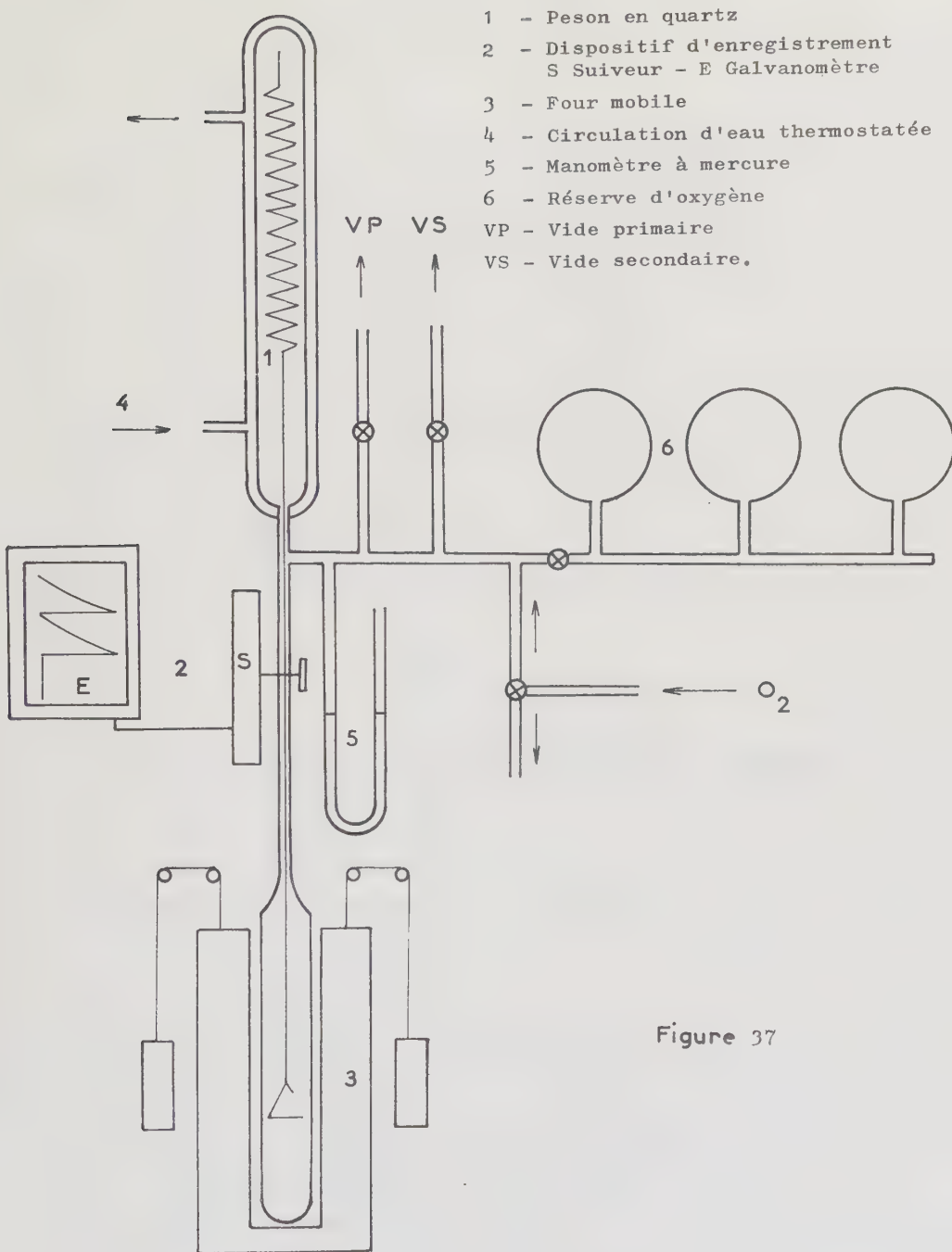


Figure 37

Légendes des figures

- Figure 1 - Schéma des quatre domaines d'oxydation.
- " 2 - Presse à matrice flottante.
 - " 3 - Four de frittage sous charge .
 - " 4 - Eclatement en "croix de Malte".
 - " 5 - Eclatement en demi-plaquettes
 - " 6 - Cristallisation en colonnes. .
 - " 7 - Cristallisation à grains fins.
 - " 8 - Dépôts de titane sur la silice
 - " 9 - Dispositif d'étude de la réaction $\text{SiCl}_4 \cdot \text{Ti}$
(P_{SiCl_4} = constante.)
 - " 10 - Ampoule double (Ti et Si séparés)
 - " 11 - Cristaux de Ti_5Si_3
 - " 12 - - Ti_2O_3
 - " 13 - - TiSi_2
 - " 14 - - TiSi
 - " 15 - - TiSi_2 grande dimension.
 - " 16 - Barreau en partie désintégré par le phénomène de peste.
 - " 17 - Système Mo-Si-O
 - " 18 - Variation de $\frac{\Delta H}{H}$ pour NiCa.
 - " 19 - Courbes d'oxydations de Mo Mo_5Si_3 - MoSi_2 .
 - " 20 - 2 types de courbes d'oxydation.
 - " 21 - Influence de la surface du lit de poudre.
 - " 22 - Reproductibilité.
 - " 23 - Influence de l'azote.
 - " 24 - Influence de la vapeur d'eau.
 - " 25 - Influence de la température de préparation.
 - " 26 et 27 - Influence de la température de réaction.
 - " 27 bis - Variation de $\log k$ en fonction de $\frac{1}{T}$.
 - " 28 et 29 - Influence de la pression d'oxygène.
 - " 30 et 31 - Variation de $\log t_1$ en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$.
 - " 32 - Courbe d'oxydation obtenue par M.B. Berkowitz - Mattuck (28).
 - " 33 - Latences provoquées en cours de réaction.
 - " 34 - Constantes de diffusion de O_2 dans SiO_2 et Si dans (37) Mo_5Si_3 .
 - " 35 - Variation de la consommation en O_2 en fonction du temps (32).

Figure 36 - Oxydation active, active-passive et passive (37).

" 37 - Schéma de la thermobalance.

Tableau 1 - Composés présentant une décomposition par "peste".

" 2 - Réactions MoSi_2 - MoO_3 .

NOM de l'Etudiant : PIERNAZ André

Nature de la Thèse : Docteur-Ingénieur

Vu et Approuvé
et permis d'Imprimer

NANCY, 1^e

Le Doyen,

J.AUBRY

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

ETUDE DE L'OXYDATION DU HAFNIUM

